

RECHERCHES
SUR
QUELQUES PLANTES A SAPONINE

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 7 avril 1910

PAR

M. G. MASSON

Pharmacien de 1^{re} Classe, à Epernay (Marne)

Ancien Interne des Hôpitaux de Paris.



JURY { MM. PERROT, Président
GRIMBERT, Professeur.
VALEUR, Agrégé.



LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1910



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES

SUR

QUELQUES PLANTES A SAPONINE

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 7 avril 1910

PAR

M. G. MASSON

Pharmacien de 1^{re} Classe, à Épernay (Marne)

Ancien Interne des Hôpitaux de Paris.



JURY

MM. PERROT, Président.
GRIMBERT, Professeur.
VALEUR, Agrégé.

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1910

PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE



ADMINISTRATION

MM. GUIGNARD, Directeur, Membre de l'Institut, O. *,  I.
BOUCHARDAT, Assesseur, O. *,  I.
E. MUSSON, Secrétaire,  I.

PROFESSEURS

MM. BOUCHARDAT, O. *,  I..	Hydrologie et Minéralogie.
GUIGNARD, Membre de l'Institut, O. *,  I.....	Botanique générale.
VILLIERS, *,  I.....	Chimie analytique.
BOURQUELOT, *,  I.....	Pharmacie galénique.
GAUTIER, *,  I.....	Chimie minérale.
RADAIS,  I.....	Cryptogamie.
BÉHAL, *,  I.....	Chimie organique.
PERROT, *,  I.....	Matière médicale.
COUTIÈRE,  I.....	Zoologie.
BERTHELOT,  I.....	Physique.
GRIMBERT,  I.....	Chimie biologique.
MOUREU, *,  I.....	Pharmacie chimique
LEBEAU,  I.....	Toxicologie.

Professeurs honoraires :

MM. MARCHAND,  I ; JUNGELEISCH, O. *,  I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. GUERBET,  I.	MM. GUÉRIN,  I.
DELÉPINE,  I.	GUÉGUEN,  I.
VALEUR,  A.	LUTZ,  I.
BOUGAULT,  A.	HÉRISSEY,  I.
TASSILLY,  I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ,  I.....	Chimie générale.
COUSIN,  I.....	Chimie analytique.
GORIS,  I.....	Micrographie.
MOURLOT,  I.....	Physique.
BARTHELAT,  I.....	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER,  A.

Bibliothécaire : M DORVEAUX,  I.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR PERROT.

Hommage de vive gratitude.

INTRODUCTION.

Au cours de notre carrière pharmaceutique déjà longue, nous avons été frappé de la confusion qui existait dans la chimie des matières premières végétales, chaque fois que celles-ci renfermaient des corps généralement désignés sous le nom de **Saponines**.

Il était peut-être prétentieux, de la part d'un simple praticien, d'oser prétendre à résoudre cette délicate question de l'identification de ces corps. Aussi n'est-ce point ce but unique qui nous a fait entreprendre cette longue série de recherches.

Nous avons voulu seulement occuper nos heures de loisir professionnel, trop courtes à notre gré, à un travail soutenu et méthodique dont les résultats éclaireront peut-être quelque peu la chimie de bon nombre de végétaux utiles.

Nos essais repris par des chimistes plus compétents leur permettront sans doute de tirer des conclusions d'ordre scientifique plus élevé que les nôtres et ce ne sera pas la moindre récompense de nos modestes efforts.

L'accueil reçu dans le Laboratoire de Matière Médicale de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris, nous a encouragé à exposer notre manière de voir au sujet de cette classe de corps et c'est sans autre prétention que celle de ne pas laisser dans l'oubli de nombreuses observations consciencieuses souvent répétées que nous nous sommes décidé à publier ce mémoire.

Nous croyons avoir donné une méthode générale de préparation des deux séries de substances chimiques distinctes, dénommées par nous **Saponines** et **Saponoides** ; nous avons montré leurs relations et établi leurs principales propriétés.

Quant aux hydrates de carbone qui accompagnent toujours les Saponines ou Saponoides, leur étude à peine ébauchée est à reprendre par des mains plus expertes ; nous ne les avons pas passés entièrement sous silence afin de montrer l'intérêt qui s'attacherait à en poursuivre l'étude.

Qu'il nous soit permis de remercier vivement M. le Professeur PERROT et M. le Dr GORIS pour les excellents conseils qu'ils nous ont prodigués, comme aussi M. GRIMBERT professeur, et M. VALEUR, agrégé, d'avoir bien voulu accepter de faire partie de notre jury de thèse après nous avoir adressé de justes critiques dont nous avons tenu compte dans la mesure de nos moyens.

Tout en nous rendant compte des imperfections de ce travail, nous espérons avoir fait œuvre utile et souhaitons qu'il soit le point de départ de recherches plus importantes sur cette partie si peu connue de la chimie végétale.

Epernay, le 15 décembre 1909.

Georges MASSON.

PREMIÈRE PARTIE.

Généralités.

« On a désigné sous le nom de *Saponine*, des principes végétaux, qui ne paraissent pas identiques entre eux; dans tous les cas, ils présentent, comme caractères communs, de former avec l'eau des dissolutions moussant abondamment, maintenant en suspension les poussières fines ou les liquides émulsionnés, dissolvant les globules du sang (1). »

« En résumé, il n'existe pas une grande concordance dans les travaux faits, jusqu'à présent, sur la Saponine; il ne faut donc accepter les faits précédents qu'avec réserve; il est possible, il est même probable que les chimistes qui se sont occupés de cette question, ont opéré sur plusieurs variétés de Saponine, ce qui expliquerait la divergence des résultats obtenus (2). »

« Il y a peu de choses à ajouter à l'histoire chimique de la Saponine (3). »

Telles sont brièvement résumées les idées qui se trouvent exposées dans les ouvrages didactiques de nos jours.

La confusion qui existe entre les différents principes végétaux appelés souvent à tort *Saponines*, ainsi que les résultats contradictoires obtenus à diverses reprises, tiennent à des causes multiples. Il m'a semblé utile de rechercher ces causes,

(1) BERTHELOT et JUNGFLEISCH, Chimie organique 1898, T. I., p. 719.

(2) WURTZ. — Dictionnaire de chimie, T. II, p. 1438.

(3) WURTZ. — Dictionnaire de chimie, 1^{er} supplément, 2^e partie, p. 1421.

de les étudier et, en les évitant, d'essayer d'apporter un peu de clarté dans cette question encore obscure de la Saponine.

Le fait d'être amorphe, soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool aqueux bouillant et de se précipiter en partie par refroidissement du liquide, de jouir de propriétés émulsives et aphrogènes (1) très prononcées ne peut suffisamment caractériser une classe de corps spéciale, surtout si l'on peut arriver à différencier ce corps, appelé indistinctement *Saponine*, par d'autres caractéristiques non moins importantes ; c'est là le but que je me suis proposé pour ces recherches en cours depuis près de vingt années.

Ainsi, tandis que l'on peut extraire de la racine de Saponaire officinale et de celle de la Saponaire d'Egypte ou d'Orient une Saponine dextrogyre, on retirera, par un procédé analogue, de l'écorce du bois de Panama, une Saponine lévogyre et des semences de Nielle des blés une Saponine optiquement inactive.

D'autre part, on trouvera dans ces mêmes plantes, en plus de la Saponine, des corps insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool absolu, quelquefois dans l'éther ; ce sont de véritables sels — forme sous laquelle ils préexistent dans les plantes — solubles dans l'eau et l'alcool aqueux, le plus souvent insolubles dans l'alcool absolu, toujours insolubles dans l'éther. Ils présentent les propriétés émulsives et aphrogènes des Saponines, sont confondus avec ces dernières et constituent en réalité de véritables sels d'acides organiques, ce qui m'a fait donner à ces pseudo-saponines le nom de **Saponoides**.

On verra même que dans certaines plantes, où l'on avait cru trouver de la Saponine, il existe seulement des combinaisons alcalines de ces Saponoides.

Enfin, on trouve dans ces mêmes plantes des hydrates de carbone, dont la proportion, atteignant parfois le tiers du poids total de l'extrait hydro-alcoolique de la plante, fut surtout susceptible de contribuer pour une grande part, à amener la confusion dont il a été parlé. Solubles dans l'eau et l'alcool aqueux, insolubles dans l'alcool fort, ces corps dont plusieurs paraissent être des galactanes, possèdent quelquefois des propriétés émul-

(1) *αφρός* (MOUSSE).

sives et aphrogènes. Les uns réduisent la liqueur cupro-potassique, les autres pas, mais tous donnent par hydrolyse du sucre réducteur, sans production d'*acide sapogénique* (Sapogénine). Intimement liés à la matière colorante, ils forment la plus grande partie de l'*Apothème* des anciens, ou des *matières extractives* des plus récents travaux.

De tout ceci, on peut déjà se rendre compte comment le procédé classique de préparation de la Saponine, — épuisement par l'alcool aqueux bouillant de la plante ou de son extrait aqueux et obtention d'un liquide alcoolique qui laisse déposer par refroidissement une substance considérée comme Saponine — est susceptible de donner de la Saponine mélangée avec d'autres corps, ou même des combinaisons alcalines de Saponoides, sans Saponine.

Prenons comme exemple la racine de **Saponaire** officinale. Après l'avoir épuisée par l'éther de pétrole, pour enlever les matières grasses, épuisons-là par l'alcool à 60° bouillant, de façon à ne dissoudre ni gommes ni albuminoïdes. L'extrait hydro-alcoolique évaporé à siccité doit contenir la Saponine ; en effet, en le dissolvant dans l'eau, on obtient un liquide jouissant de propriétés émulsives et aphrogènes très nettes.

Si, au lieu de reprendre cet extrait par l'eau pure, on le reprend par de l'eau légèrement acidulée (l'acide sulfurique par exemple), en évitant toute élévation de température, on obtient une bouillie épaisse, qui, versée dans de l'eau, finit après quelque temps par se résoudre en un liquide et un précipité.

Le précipité, séparé par le filtre, lavé et séché, est soluble dans l'alcool absolu et dans les solutions aqueuses alcalines, d'où il se précipite par addition d'un acide. C'est un Saponuide.

Le liquide, débarrassé de l'excès d'acide sulfurique par le carbonate de baryte, évaporé à siccité, repris par l'alcool à 95°, donne, après évaporation de l'alcool, un extrait fortement coloré renfermant surtout des sucres réducteurs.

La partie insoluble dans l'alcool à 95°, traitée par l'alcool à 85° bouillant, se dissout en partie et donne, par refroidissement à 0° du liquide alcoolique, un corps coloré qui est la Saponine impure et colorée.

Enfin, le résidu insoluble dans l'alcool à 85° bouillant, épuisé par l'alcool à 65°, laisse indissous un faible résidu de sels et de matière colorante et lui cède un hydrate de carbone très coloré.

On a donc ainsi, à l'aide de l'eau acidulée et de l'alcool à différents degrés, retiré de l'extrait hydroalcoolique de racine de Saponaire officinale : un *Saponoïde*, du *Sucre réducteur*, de la *Saponine* et un *Hydrate de Carbone*, tous corps, bien entendu, impurs et fortement colorés.

Que serait-il arrivé si, au lieu d'agir ainsi, on avait employé le procédé classique d'extraction de la Saponine ? L'alcool à 85° bouillant, employé dans ce procédé, aurait enlevé les Sucres, une partie du Saponoïde et la Saponine, laissant indissous l'Hydrate de Carbone considéré comme matière gommeuse ou extractive ; par refroidissement, se seraient déposés : la Saponine impure et une certaine quantité du Saponoïde, tous deux imprégnés de Sucre, tandis qu'en solution seraient restées la plus grande partie des Sucres, une faible partie de Saponine et la plus grande quantité du Saponoïde.

Ce partage du Saponoïde entre le précipité et le liquide, partage qui se ferait, quel que soit le degré de l'alcool employé et variable avec ce degré, est dû à une sorte de phénomène de dissociation qui mérite d'être étudié.

Les Saponoïdes, comme je l'ai déjà fait remarquer, préexistent, dans les plantes qui en renferment, à l'état de combinaisons avec les alcalis, leurs solutions sont très dissociables et possèdent une tendance très nette à se diviser en deux parties, variant en sens inverse, suivant que le dissolvant employé est l'eau ou l'alcool.

Avec l'eau, la solution est d'une acidité nulle ou très faible, tandis que la partie insoluble est franchement acide.

Avec l'alcool, au contraire, la solution sera nettement acide, tandis que la partie insoluble se rapprochera de la neutralité, et ceci sera d'autant plus net que le degré alcoolique sera plus élevé. Avec l'alcool à 50°, il semble ne plus y avoir de dissociation apparente, la solution reste limpide.

Dans la méthode employée ordinairement pour l'extraction de la Saponine, l'alcool employé bouillant marque de 83° à 85° ;

ce sera donc la dissociation par l'alcool qui entrera en ligne de compte et la partie du Saponöide enlevée à la plante ou à son extrait par le dissolvant, sera plus acide que la partie non dissoute. Par le refroidissement du liquide alcoolique, il s'en déposera une partie contenant encore assez d'alcali combiné pour garder la propriété d'être soluble dans l'eau. La partie du Saponöide restant en solution renferme au contraire une quantité d'alcali nulle ou insuffisante pour lui permettre de se dissoudre dans l'eau. Aussi si, après avoir enlevé l'alcool, on reprend le résidu par l'eau, ce corps pourra rester en grande partie insoluble dans ce véhicule et être de ce fait, quoique à tort, pris pour un corps résineux.

Il résulte de ce qui vient d'être dit :

1° Qu'en épuisant par l'alcool aqueux bouillant une plante à Saponine, ou ses extraits aqueux ou hydro-alcooliques, on n'obtiendra jamais qu'une certaine proportion des principes immédiats, qu'elle renferme, par le refroidissement du liquide alcoolique; une certaine quantité de ceux-ci restent en solution;

2° Que la Saponine obtenue par refroidissement de l'alcool extracteur sera toujours, plus ou moins, mélangée de Sucres, de Saponöides et d'Hydrates de Carbone, mélange que de nouvelles reprises par l'alcool ou des lavages ultérieurs pourront peut-être modifier, mais non analyser complètement ;

3° Que les Saponöides, qui existent dans la plante sous forme de combinaisons alcalines plus solubles dans l'eau que dans l'alcool, ne se dissoudront que partiellement dans ce véhicule. La partie dissoute pourra, après s'être précipitée par refroidissement — offrant en cela les apparences d'une Saponine — se dissoudre dans l'eau, tandis que la partie restant en solution dans l'alcool froid, offrira l'apparence d'un corps résineux par suite de son insolubilité dans l'eau ;

4° Enfin, dans la plupart des cas, certains Hydrates de Carbone passeront inaperçus.

On pourrait peut-être objecter que quelques-uns des corps en question sont des produits de dédoublement de la Saponine primitive altérée. en partie, durant les manipulations, sous l'influence de la chaleur ou des acides ajoutés; il n'en est rien.

En effet :

D'une part, les Saponines en général — l'expérience le fait voir — ne sont pas hydrolysables à froid, même après plusieurs mois, par des quantités d'acides minéraux bien supérieures à celles employées dans les manipulations ; il faut même, pour les dédoubler, une certaine dose d'acide et une longue ébullition.

D'autre part, en opérant sur un Saponnoïde pur, préalablement isolé, on le transforme facilement en un corps présentant les apparences de la Saponine ; pour ce faire, on le dissout dans l'alcool absolu, on sature le liquide par la soude ou la potasse caustiques, on recueille le précipité, on le lave à l'alcool absolu pour enlever l'excès d'alcali, on le sèche et on le dissout dans l'eau ; la solution possède nettement les propriétés émulsives et aphrogènes des Saponines ; traitée par une petite quantité d'un acide minéral étendu, elle laisse à nouveau se déposer le Saponnoïde primitif, tandis que le liquide retient en dissolution un sel de potasse ou de soude de l'acide employé.

On pourra recommencer ce cycle d'opérations autant de fois que l'on voudra, sans que prenne naissance la moindre trace d'hydrate de carbone ; le corps primitif sera toujours régénéré, et le cycle des réactions ne sera arrêté que par la diminution progressive du corps étudié, diminution due aux pertes de substance, inhérentes aux manipulations et surtout à la dissociation dont on a déjà parlé.

Dans la pratique, les faits indiqués ne se passent pas aussi nettement qu'il a été dit ; on n'obtient jamais du premier coup la totalité du corps cherché ; une notable partie restant en solution, il s'établit un équilibre entre l'acide ajouté et le Saponnoïde fonctionnant lui-même comme acide.

L'état colloïdal de ces substances rend difficile les échanges à travers le septum du dialyseur et vient encore augmenter la difficulté de préparation de ces corps. En enlevant par dialyse l'excès d'acide et les sels formés, évaporant à siccité et recommençant à nouveau l'opération, on obtient une nouvelle quantité de précipité. Ce n'est qu'après avoir opéré plusieurs fois de la même façon, qu'on peut obtenir, sinon la totalité, du moins la plus grande partie du Saponnoïde.

Quel que soit le corps qu'on cherche à isoler, parmi ceux dont il vient d'être question (Saponines, Saponoides, Hydrates de carbone, Sucres), il ne sera jamais obtenu qu'intimement mélangé à une énorme quantité de matière colorante, dont il faudra le débarrasser, si l'on veut en faire l'étude. La persistance avec laquelle elle suit et accompagne le corps dans toutes les transformations qu'on peut lui faire subir, constitue une des plus grandes difficultés de cette étude de corps amorphes.

Cette grande quantité de matière colorante fixée sur chaque principe immédiat, sans exception aucune, peut souvent être cause que le corps passe inaperçu et faire classer le mélange comme *matière extractive*. Je pense qu'il n'y a dans aucun extrait de plantes, de quelque nature qu'il soit, des principes immédiats, qu'on ne puisse isoler et que la classification en matières extractives, azotées, etc., etc., peut toujours être avantageusement remplacée par l'isolement de ces principes. Quelques-uns peuvent être obtenus blancs; d'autres, possédant une couleur qui leur est propre, peuvent être privés de la matière colorante *fixée* et obtenus avec leur couleur naturelle et être assez purs pour que l'étude en soit permise.

Dans tous les cas, ce qui mérite d'être remarqué, c'est la persistance avec laquelle ces couleurs sont fixées sur les principes immédiats et les accompagnent dans toutes les transformations qu'on peut leur faire subir.

Dans aucun cas, ces matières colorantes ne peuvent être isolées.

L'expérience fait voir qu'elles se partagent toujours, dans l'analyse, entre les différents principes immédiats, *sans exception*, et qu'elles les suivent dans toutes les transformations qu'on leur fait subir.

Elles ne sont ni colloïdes, ni cristalloïdes, puisqu'elles franchissent le *septum*, avec le corps sur lequel elles sont fixées, si celui-ci diffuse; tandis qu'elles restent opiniâtement dans le vase intérieur, si celui-ci renferme seulement des colloïdes, en solution. En cas de mélange de colloïdes et de cristalloïdes, elles se partagent entre les deux.

En outre, elles se partagent toujours, entre le précipité qui prend naissance et le liquide surnageant.

Cette manière de voir permet d'expliquer la décoloration partielle des liquides colorés, par le noir animal; celui-ci agit, en vertu d'un état moléculaire spécial, préférable à celui des corps sur lesquels la couleur était primitivement fixée, état physique facilitant et appelant cette fixation, comme seraient susceptibles de le faire, plus ou moins, d'autres corps poreux ou finement divisés.

Elle permettrait également d'expliquer la fixation brusque, d'une certaine portion de matière colorante, qui se fait quelquefois, sur les parois des vases, fixation très stable, puisque les précédents dissolvants du corps, sur lequel les couleurs étaient fixées, ne peuvent plus les enlever et qu'il faut employer, pour le faire, des moyens mécaniques souvent énergiques.

Quoi qu'il en soit, même en employant des doses massives de noir, jamais la décoloration n'est totale du premier coup; on retrouve toujours la même loi de partage, se faisant ici, entre le noir et le corps qu'on cherche à décolorer. En recommençant plusieurs fois, la teinte du liquide va en diminuant progressivement, jusqu'au moment où elle devient insensible; la décoloration est relative, mais non absolue.

De plus, la matière colorante, en se fixant sur le noir entraîne toujours avec elle une notable quantité du corps, qu'on cherche à décolorer, de sorte, qu'en somme, il se fait à chaque opération, suivant des circonstances variables et difficiles à déterminer, un partage entre le liquide s'appauvrissant en couleur et aussi en principe immédiat et le noir fixant de la couleur, ainsi qu'une certaine portion de principe immédiat.

Les Saponoides, en général, ne peuvent être obtenus blancs; ils possèdent une couleur qui leur est propre et qu'un traitement par le noir, aussi prolongé qu'il soit, ne peut enlever. Afin de voir à quel moment ils ont été débarrassés de la matière colorante fixée, pour ne plus garder que celle qui fait partie constituante du corps, on peut justement s'appuyer sur le phénomène de partage de la matière colorante fixée, dont je viens de parler.

Le Saponuide est dissous dans l'eau à l'aide de la quantité nécessaire de potasse ou de soude et précipité par un acide

étendu ; s'il renferme de la matière colorante fixée, le liquide suflnageant le précipité sera coloré ; il sera incolore dans le cas contraire, le précipité seul étant coloré.

On peut, comme contrôle, opérer sur une portion du corps mise à part et comparer, au colorimètre, si une ou deux nouvelles reprises au noir n'ont pas modifié sa couleur.

Dans nos tableaux indiquant la composition centésimale des extraits de plantes étudiées, ceux dans lesquels les principes, seront comptés avec la matière colorante fixée, devront être considérés comme les plus exacts. au point de vue des proportions et ceux dans lesquels ces mêmes principes seront indiqués après décoloration donneront la quantité de produits purs que l'on peut extraire du végétal ; la quantité de principes enlevée par le noir étant très importante et ne pouvant être évaluée, il sera donc bien entendu que la rubrique — *par différence, matière colorante et pertes* — en fera mention.

Quant à la question des sucres, que j'ai cru devoir laisser de côté, je me contenterai d'indiquer, quand je le pourrai, le sens du pouvoir rotatoire trouvé et de les doser comme s'ils étaient du glucose — sans le prétendre le moins du monde — et surtout en admettant que ces sucres peuvent très-bien être des mélanges ou des produits de dédoublement d'autres sucres existant au préalable dans le végétal et que les diverses manipulations auraient transformés.

Il y a là toute une série de recherches nouvelles à entreprendre, nul doute qu'elles ne tentent un travailleur mieux outillé que moi ; il y recueillera sans doute une ample moisson de faits intéressants.

Historique.

Avant d'exposer les travaux permettant d'envisager, à un point de vue nouveau, les Saponines et les corps qui s'en rapprochent, je crois nécessaire de rapporter, aussi brièvement que possible, quelques-uns des principaux travaux antérieurs entrepris sur ce sujet.

Eloigné de toute bibliothèque scientifique importante, on me pardonnera de n'avoir pas donné ici un résumé bibliographique complet des nombreuses recherches dont ces substances ont été l'objet.

Rappelons toutefois que M. le Professeur PERROT, frappé par les divergences considérables des auteurs, avait proposé comme sujet du Prix Ménier, en 1906, « *Les Plantes à saponine* » ce qui provoqua l'apparition de deux mémoires manuscrits déposés suivant l'usage à la Bibliothèque de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris. Ces mémoires, tous deux importants, renferment un exposé de la Bibliographie de la question; comme ils n'ont pas été publiés, on nous permettra de les résumer aussi fidèlement que possible.

Le premier, dont l'auteur est Madame DUCHER, ouvrage considérable, dénote une profonde érudition; l'autre de R. COMBES, contient entre autres choses un exposé d'une nouvelle méthode de localisation des Saponines, chez les plantes qui en contiennent.

J'ai dû, de ces ouvrages, extraire seulement la partie chimique, laissant de côté tout ce qui avait trait à la botanique, la physiologie, l'anatomie et la pharmacodynamie, parties de la science, qui ne sont pas de mon ressort et qui, du reste,

s'écartaient quelque peu du but spécial que nous poursuivons.

Aussi cet extrait ne donnera-t-il qu'une idée très affaiblie de l'importance de ces manuscrits, rédigés en grande partie à des points de vue différents du mien.

Manuscrit de Mme DUCHER.

L'usage des plantes, pouvant servir au dégraissage des étoffes, remonte à la plus haute antiquité ; le *Radix Lanaria* était d'un usage fréquent chez les anciens et presque toutes les peuplades se servaient et se servent encore, pour le même usage, de différentes plantes donnant à l'eau la propriété de produire de la mousse et d'émulsionner les corps gras.

Depuis environ un siècle, on a cherché à extraire de ces plantes la ou les substances jouissant de ces propriétés (Saponines), en même temps que le nombre des plantes, susceptibles de les présenter, s'accroissait de jour en jour.

Un essai de classification, tenté par KOBERT et appuyé sur des formules chimiques, range les Saponines en plusieurs séries ayant toutes O^{10} et des atomes de carbone, variant avec chaque série, allant de C^{17} à C^{29} ; tandis que, dans la classification de FLÜCKIGER, les formules sont en O^{18} .

Les Saponines sont des poudres amorphes, parfois cristallines, blanches, peu solubles dans l'eau, l'alcool étendu, l'éther acétique, insolubles dans l'éther éthylique, le chloroforme et l'alcool absolu ; elles forment dans l'eau des solutions opalescentes, peu fluides, moussant par l'agitation, lévogyres.

Leurs caractéristiques sont les colorations qu'elles prennent au contact de divers réactifs :

Avec l'acide sulfurique concentré.....	<i>Coloration rouge.</i>
Avec l'acide sulfurique et quelques gouttes de perchlorure de fer.....	— <i>bleue.</i>
Avec la solution sulfurique d'acide sélénieux.....	— <i>rouge cerise</i>
Avec le réactif de Millon.....	<i>Coloration rouge intense</i>
Avec parties égales d'acide sulfurique et d'alcool auxquelles on ajoute en chauffant.....	

fant une goutte de solution de sulfate ferreux.....	<i>coloration bleu vert.</i>
Avec l'oxyde de mercure acétique, plus une goutte de solution de nitrite (1) de potasse.....	— <i>rouge crrique.</i>

Les Saponines sont hydrolysables, leur traitement par les acides minéraux étendus à l'ébullition donne des sucres et des corps appelés *Sapogénines*, jouissant de propriétés acides et variables suivant la saponine dont ils dérivent. Quelquefois, certaines Saponines donnent à l'hydrolyse un troisième corps indéterminé.

Les Saponines ne dialysent pas.

En outre de la classification par séries basées sur le même nombre d'atomes de carbone, KOBERT a classé les Saponines en deux groupes : les *Saponines acides* et les *Saponines neutres*, ou *Sapotoxines*. Les Saponines acides précipitent par l'acétate neutre et l'acétate basique de plomb, les Saponines neutres ou Sapotoxines par l'acétate basique seulement.

On emploie plusieurs méthodes pour extraire la Saponine des plantes qui en renferment. SCHRADER épuise les plantes par l'alcool bouillant et considère comme Saponine le précipité obtenu par refroidissement du liquide.

STUTZ fait de même, seulement au lieu d'épuiser directement la plante, il opère sur son extrait aqueux.

ROCHLEDER traite les plantes par la baryte qui forme avec la Saponine un composé insoluble dans l'eau, qu'il isole et décompose ensuite par l'acide carbonique.

GREEN emploie la strontiane au lieu de la baryte.

KRUSKAL se sert de la magnésie.

KOBERT fait usage des acétates de plomb neutre et basique.

Ces divers procédés donnent des mélanges des deux Saponines acides et neutres, que KOBERT distingue, par ce fait, que les Saponines acides sont précipitées et par l'acétate neutre de plomb et par la solution concentrée de sulfate d'ammoniaque ;

(1) Il y a dans le manuscrit *azotate*; je pense que c'est un lapsus et que l'auteur a voulu mettre *azotite*.

tandis que les Saponines neutres ne sont précipitées ni par l'un, ni par l'autre de ces réactifs, mais seulement par l'acétate basique de plomb.

Enfin, actuellement, on obtient les Saponines en épuisant les plantes par l'éther acétique, concentrant la colature par distillation et précipitant par l'éther éthylique; pour purifier la Saponine, on en fait un dérivé acétylé qu'on saponifie ensuite.

Pour doser la Saponine dans les plantes, on les épuise par l'eau distillée, on concentre les liquides aqueux, on ajoute de la magnésie calcinée, on fait une pâte qu'on dessèche et qu'on épuise par l'alcool bouillant; la Saponine se précipite par le refroidissement.

Les emplois de la Saponine sont assez variés: elle sert à émulsionner des corps insolubles dans l'eau, des corps gras, etc... : à produire une mousse artificielle dans la limonade, le vin, la bière, à fabriquer des pseudo-solutions, à l'apprêt et au nettoyage de certaines étoffes et au nettoyage également de certaines pièces délicates en horlogerie.

Comment classer les Saponines ?

— Ici je cite textuellement — « malheureusement, la connaissance des Saponines étant encore à l'heure actuelle tellement obscure, les analyses faites par les divers auteurs donnant des résultats si différents pour une même Saponine (c'est ainsi que la digitonine de SCHMIEDEBERG n'est pas la digitonine de PASCHRIS et KILIANI; l'acide quillajicique de KOBERT n'est pas l'acide quillajicique de KRUSKAL, etc...), un classement dans cet ordre d'idées nous a paru difficile à établir. Faut-il attribuer ces variations de composition de la molécule aux modifications chimiques éprouvées par les Saponines pendant leur préparation? ou doit-on les rapporter à la diversité des procédés d'extraction eux-mêmes? L'une et l'autre hypothèses sont vraisemblables et peuvent expliquer les divergences dans les résultats ». (1)

On a trouvé dans la Saponaire officinale, la Saponaire d'Egypte, le *Lychnis dioïca* et le *Lychnis Chalcedonica*, une

(1) Mme DUCHER. — Etude botanique des plantes à Saponine, p. 15, manuscrit déposé à la Bibliothèque de l'Ecole de Pharmacie de Paris. (Prix Ménier 1906.)

Saponine soluble dans l'eau, l'alcool aqueux, l'alcool absolu à chaud, insoluble dans l'éther, lévogyre.

Le *Quillaya Saponaria* renferme 3 Saponines : l'acide quillajique, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther ; une Sapotoxine, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool ; une Saponine pure soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu et un hydrate de carbone, la lactosine.

Le *Polygala Senega* a 2 Saponines : l'acide polygalique, soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther. La SénéGINE différant de la première, par sa solubilité dans l'alcool.

L'*Anagallis arvensis* possède également 2 Saponines analogues à celles du polygala.

Dans la Turquette (*Herniaria glabra*), on trouve l'Herniarine qui serait l'éther méthylique de l'ombelliférone.

La Salsepareille renferme 3 Saponines : la Parilline, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, lévogyre : la Salsaparine, soluble dans l'alcool et l'eau (obtenue en traitant les eaux-mères de la précédente par l'acétate de plomb et décomposant le précipité formé par l'hydrogène sulfuré ; la Smilasaponine différant des deux autres, en ce qu'elle est précipitée par la baryte ; lévogyre.

Les fruits de *Sapindus* donnent une Saponine soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool froid, lévogyre.

La *Primula officinalis*, 1 Saponine peu soluble dans les divers véhicules à froid, soluble dans l'alcool fort bouillant.

Le *Duranta plumieri*, 1 Saponine douteuse.

Le *Barringtonia acutangula*, 1 Saponine soluble dans l'alcool absolu, les alcalis, insoluble dans l'éther.

Le *Randia dumetorum* donne à son tour 2 Saponines : la Randiasaponine, soluble dans l'eau et l'alcool dilué, insoluble dans l'alcool absolu et l'éther ; l'acide Randique, analogue à l'acide quillajique.

Dans le *Chamaelirium luteum*, on trouve une Saponine peu soluble dans l'eau et l'alcool.

La Nielle des blés (*Agrostemma Githago* L.) contient une

(1) Mme DUCHER. — Etude des plantes à Saponine, p. 30.

Saponine (Sapotoxine de l'*Agrostemma*, Githagine, Agrostemmine), peu soluble dans l'eau et l'alcool.

Les fruits de *Balanites ægyptiaca*, une Saponine non étudiée.

Les 2 Saponines de la *Parisette* (*Paris quadrifolia*) sont : la *Paristypuine* soluble dans l'eau et l'alcool et la *Paridine* peu soluble dans l'eau et l'alcool.

La *Bassia longifolia*, comme l'*Acnistus arborescens*, donnent une Saponine supposée, sans indication de procédé d'extraction.

Enfin les fruits de *Pircunia abyssinica* (recherche personnelle de Mme DUCHER) une Saponine (1) soluble dans l'eau, l'alcool étendu, l'éther acétique, insoluble dans l'alcool absolu, le chloroforme.

On pourrait encore continuer cette déjà longue énumération.

Pour terminer, M^{me} DUCHER indique ses essais de localisation de la Saponine dans les plantes; elle reconnaît que les méthodes microchimiques sont très difficiles, qu'on ne peut, pour cela, que s'adresser aux réactions colorées, mais « ces réactions ne peuvent être concluantes, étant donné que les liquides employés agissent simultanément sur plusieurs autres corps contenus dans le suc cellulaire » (1).

Après avoir indiqué les réactions de ROSSOLL, KOBERT, MECKE, HOFFMANN, ROCHLEDER, SCHWARTZ, BUSSY, KÆHLER, HANAUSEK, RASPART et de quelques autres auteurs, Mme DUCHER les discute et déclare que, de toutes ces réactions, celles à base d'acide sulfurique étendu ou concentré, d'acide sulfurique alcoolique, soit seul, soit additionné de perchlorure de fer, lui ont donné quelques résultats, mais avec ce correctif, qu'on obtient ainsi des colorations dans une région de la plante mais non des localisations exactes, sauf toutefois dans quelques cas particuliers (Fruits de *Sapindus*, racine de *Paris quadrifolia*).

Pour terminer ce résumé, je crois ne pas pouvoir mieux faire, que de citer textuellement les conclusions de Mme DUCHER : « Nous terminerons donc ce chapitre, en disant que les réactifs spéciaux de localisation de la Saponine sont encore

(1) Mme DUCHER. — Loc. cit., p. 123.

à trouver. Les réactifs préconisés jusqu'ici donnent des résultats trop incertains pour être concluants. Dans la généralité des cas on n'obtient, et nous tenons à le répéter, que des réactions de coloration, variant d'ailleurs avec chaque type, et non des localisations vraies. Et même, quand les phénomènes sont moins confus, comme dans le *Paris quadrifolia*, on les voit se produire assez bien dans les tissus lâches tels que le parenchyme cortical et la moelle mais dès que le réactif agit sur des tissus serrés comme le bois et le liber, il est absolument impossible de dire si la coloration part des tubes criblés ou du parenchyme libérien des rayons médullaires ou du parenchyme ligneux.

« Il faut, d'autre part, tenir compte que souvent ces réactifs agissent en même temps sur des corps autres que la Saponine, entre autres sur les albuminoïdes et les alcaloïdes, rendant ainsi les erreurs plus grandes.

« Les colorations peuvent tout au plus servir à vérifier la présence de la Saponine dans telle ou telle plante, d'où elle a été extraite par les procédés chimiques, comme le *Quillaya* ou l'*Agrostemma*, mais on ne peut en aucun cas compter sur elles pour rechercher ce glucoside dans les végétaux qui sont supposés en contenir (1). »

Manuscrit de M. R. COMBES.

Je ferai, avant d'analyser ce travail, les restrictions que j'ai déjà faites, à savoir que je ne m'occuperai que de ce qui a trait au sujet que j'ai à traiter, à l'exclusion de tout autre.

La définition du mot « Saponine » est extrêmement vague ; « ni la composition chimique, ni les produits de dédoublement ne sont bien connus ; les propriétés et les réactions sont très différentes, il n'existe pas de caractères communs à tous les corps et particuliers à une série, de plus les propriétés qu'on leur attribue se retrouvent chez d'autres corps ».

Je ne reviendrai pas sur l'exposé des propriétés physiques et chimiques, les colorations par les différents réactifs, qui sont

(1) Mme DUCHER.— Les plantes à Saponine, p. 129 et 130.

données comme elles l'ont été dans le manuscrit précédent, ni sur les travaux de KOBERT, toutes ces données ayant été puisées à la même source.

« On croit les Saponines des matières de réserve ». Quant à leur localisation dans les plantes : « Nous ne possédons aucun réactif microchimique absolument caractéristique des Saponines ; les auteurs qui jusqu'ici ont étudié cette question, ont utilisé deux réactions qui malheureusement ne jouissent pas d'une électivité parfaite pour ces glucosides (1). »

« Lorsque, dans une coupe végétale, le contenu de certaines cellules donne des résultats affirmatifs avec le réactif de ROSSOL ou de KOBERT, si préalablement l'analyse chimique a permis de caractériser les Saponines dans l'organe étudié, ces cellules sont certainement les *seules dans lesquelles ce glucoside puisse être localisé*, mais on ne peut affirmer que toutes les cellules qui donnent ces réactions contiennent certainement une Saponine. »

« On compte aujourd'hui 58 familles, 187 genres et environ 354 espèces végétales, renfermant ou paraissant renfermer de la Saponine, mais on ne peut pas l'affirmer pour toutes et il se peut très bien qu'on se soit trompé, pour un grand nombre de plantes. »

L'étude des plantes à Saponine est basée sur les travaux de KOBERT ; il est donné une longue liste de cinquante pages, tirée en grande partie d'auteurs étrangers, de plantes contenant ou supposées contenir des Saponines, sans indication de procédés d'extraction.

A la suite de cette liste en vient une autre des Saponines actuellement connues, au nombre d'une trentaine, avec les formules chimiques attribuées à chacune d'elles.

La partie intéressante de ce manuscrit est un travail original de M. R. COMBES sur une nouvelle méthode de localisation des Saponines.

Après avoir montré les inconvénients des méthodes habituelles, l'auteur indique la suivante : il plonge les coupes dans

(1) R. COMBES. — Etude botanique des plantes à Saponine. *Manuscrit déposé à la Bibliothèque de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris* (Prix Ménier, 1906), p. 4.

une solution soit d'acétate neutre, soit d'acétate basique de plomb, suivant qu'il veut déterminer les Saponines acides seules dans le premier cas, ou à la fois les Saponines acides et les Saponines neutres dans le second ; après 24 heures de contact, les coupes, avec les Saponines ainsi fixées par l'oxyde de plomb, sont lavées à l'eau à 60°, puis successivement à l'alcool absolu, à l'éthier et au chloroforme. Ces liquides ne modifient ni ne dissolvent la combinaison plombique formée. On porte les coupes ainsi traitées sur le porte-objet du microscope, on recouvre d'une lamelle et on ajoute entre les deux lames, une goutte d'acide sulfurique concentré, il se forme du sulfate de plomb blanc et la Saponine mise en liberté prend au même endroit la coloration caractéristique, qu'elle donne en présence de l'acide sulfurique concentré.

Les seuls corps pouvant entacher d'erreur cette méthode seraient les tannins ; or, en faisant une localisation préalable de ces derniers, par les méthodes *ad hoc*, on en déduit, par différence celle des Saponines.

Dans un travail plus récent, R. COMBES a indiqué une nouvelle méthode de localisation des Saponines (1). Voici d'ailleurs la façon de procéder. Les coupes végétales sont placées et maintenues pendant 24 à 48 heures dans l'eau de baryte saturée ; dans ces conditions la saponine est précipitée dans les cellules à l'état de combinaison barytique gélatineuse et à peu près incolore. Les coupes sont ensuite lavées plusieurs fois à l'eau de baryte d'abord, puis à l'eau de chaux, dans laquelle la combinaison est insoluble et qui élimine l'excès de baryte. Les préparations sont ensuite traitées par une solution de bichromate de potasse à 10 % ; la composition barytique de saponine est ainsi décomposée et le baryum est précipité à l'état de bichromate insoluble.

Les coupes peuvent alors être montées dans le baume de Canada. Les cellules renfermant un précipité jaune sont celles qui contenaient de la Saponine.

Les cellules à tanin diffèrent des cellules à Saponine par un précipité rouge-brunâtre que l'on ne peut confondre avec la teinte de celui des éléments à saponine qui est jaune-citron.

(1) R. COMBES.— *C. R. Ac. Sc.*, 145, 1907, 1431.

Une expérience de contrôle peut d'ailleurs être effectuée, car la combinaison barytique de Saponine est soluble dans l'eau ; les coupes traitées par l'eau de baryte puis lavées à l'eau sont ainsi débarrassées du composé barytique et les cellules qui les contiennent ne donnent plus de réaction au contact de la solution de bichromate de potasse.

Dans son manuscrit M. COMBES donne ensuite quelques détails chimiques sur les Saponines. Ceux-ci ont déjà été résumés dans l'analyse du travail de Mme DUCHER et sont semblables, ayant la même origine ; je n'y reviendrai pas, je relèverai seulement, afin de les discuter par la suite, les deux phrases suivantes (1) :

« La Saponine de la Saponaire officinale est *lévogyre*
 $\alpha_D = - 5,44.$ »

Elle réduit à chaud la liqueur de Fehling.

« Il existe une grande analogie entre la Saponine et le principe actif extrait des semences de marrons d'Inde ; elle est soluble dans l'alcool absolu. »

Je n'aurai pas à parler des conclusions de ce travail, très intéressantes au point de vue botanique et micrographique, mais ne traitant pas de la chimie des Saponines.

Tels sont les quelques renseignements se rapportant à mon sujet, que l'on m'excusera d'avoir emprunté à ces deux remarquables monographies ; des recherches plus longues, ne nous auraient, je pense, apporté aucun éclaircissement nouveau, car nos recherches sont très spéciales, et je me contenterai de les exposer modestement, heureux si je puis avoir apporté un peu de lumière dans cette question.

(1) R. COMBES.— Manuscrit, p. 97, 98 et 104.

DEUXIEME PARTIE.

Plantes renfermant des Saponines et des Saponoides.

SAPONINES DU COMMERCE.

1^o Racine de Saponaire officinale.

(*Saponaria officinalis* L.)

Analyse quantitative.

1000 grammes de racine de Saponaire (*Saponaria officinalis* L.), choisie, séchée et convenablement divisée ont d'abord été épuisés par l'éther de pétrole rectifié, lequel a enlevé une petite quantité de matière grasse.

Le résidu, séché et épuisé par l'alcool à 60° bouillant jusqu'à ce que ce véhicule passe incolore, a donné :

Extrait sec..... 325 gr.

Celui-ci, épuisé complètement par l'alcool à 85° bouillant a donné :

Partie insoluble.....	197 gr.
— se précipitant à froid (Saponine brute).	39
— soluble à froid.....	85
Pertes.....	4
	325 gr.

Partie soluble à froid. — L'alcool a été retiré par distillation, le résidu évaporé à siccité et repris à froid par de l'eau

acidulée par l'acide sulfurique, de façon à former une bouillie claire qui a été versée, sans agitation, dans un verre à pied renfermant de l'eau distillée.

Lorsque le dépôt a été nettement fait, on a filtré, lavé et séché le précipité représentant le Saponioïde et dont le poids était de..... 11 gr.

Le liquide auquel avaient été réunies les eaux de lavage a été traité par le carbonate de baryte jusqu'à réaction neutre, filtré, évaporé à siccité et épuisé par l'alcool à 95° froid, qui a laissé un résidu pesant. 16 gr. lequel a été réuni aux 39 gr. de Saponine précipités à froid du début. Le liquide ne renfermant plus que les sucres, avec la matière colorante fixée, a donné par évaporation.. 58 gr.

On a donc à nouveau :

<i>Partie insoluble dans l'alcool à 85°.....</i>	197 gr.
<i>Saponine brute 39 + 16.....</i>	55
<i>Saponioïde brut.....</i>	11
<i>Sucres bruts.....</i>	58
<i>Pertes</i>	4
	325 gr.

Partie insoluble dans l'alcool à 85°. — En reprenant cette partie par l'alcool à 65° bouillant, on obtient par refroidissement un liquide fortement coloré et un précipité poisseux adhérent aux parois, composé de sels, de matière colorante et d'une certaine portion du corps resté en solution et qui s'est précipité avec la matière colorante. Il est presque impossible d'analyser ce mélange qui sera compté sous la rubrique : *matière colorante et pertes*.

Le liquide privé de l'alcool retiré par distillation donne une masse amorphe colorée que des essais montrent être un hydrate de carbone fortement dextrogyre.

Je n'ai pas besoin de dire que les principes immédiats isolés ainsi par l'emploi exclusif de l'alcool à différents degrés de concentration, ne le sont pas du premier coup ; chaque partie doit être, à son tour, reprise par une quantité minima d'alcool à un degré de concentration déterminé ; on obtient ainsi une

nouvelle séparation de ces produits, devant être ajoutés à l'une ou l'autre des parties suivantes ou précédentes.

Je n'insisterai pas non plus sur les détails longs et fastidieux de la décoloration par le noir. C'est le seul moyen que j'ai pu trouver, tout imparfait qu'il est, pour obtenir blancs ceux de ces principes amorphes susceptibles de le devenir; mais je tiens à répéter, cette décoloration, nécessitant des doses massives et plusieurs fois répétées de noir, ne peut être obtenue, malgré toutes les précautions employées, sans de grandes pertes de substance, pertes que l'on est obligé de noter *par différence*, en même temps que la matière colorante elle-même.

C'est pour cela que le groupement le plus exact, au point de vue de la composition centésimale, sera celui dans lequel les principes immédiats seront comptés à l'état brut et coloré, afin qu'on puisse se rendre compte par leurs poids totalisés égaux à celui de l'extrait analysé, que rien n'est passé inaperçu.

Le Saponioïde obtenu dans le traitement de la partie soluble à froid dans l'alcool à 85° est séparé par l'éther éthylique en deux parties, l'une soluble et l'autre insoluble, on a donc le nouveau tableau :

<i>Hydrate de carbone brut colore</i>	197 gr.
<i>Saponine brute colorée</i> 39 + 16.....	55
<i>Saponioïde insoluble dans l'éther (brut)</i>	6 75
— <i>soluble dans l'éther (brut)</i>	4 25
<i>Sucres bruts colorés</i>	58
<i>Pertes</i>	4

Et après décoloration :

<i>Hydrate de carbone blanc</i>	94
<i>(Par différence) insolubles dans l'alcool à</i> <i>65° froid ; matière colorante et pertes</i>	103
<i>Saponine blanche</i>	19
<i>(Par différence) matière colorante et pertes</i>	36
<i>Saponioïde insoluble dans l'éther</i>	3 50
— <i>soluble dans l'éther</i>	2 25
<i>(Par différence) matière colorante des deux</i> <i>Saponines et pertes</i>	5 25
<i>Sucres réducteurs (calculés en glucose)</i>	28
<i>(Par différence) matière colorante</i>	30
<i>Pertes primitives</i>	4

Obtenus dans cet état, les différents principes immédiats sont relativement purs ; leur obtention dans un état de pureté absolue nécessite une perte de substance tellement grande que le tableau de leurs proportions relatives serait complètement faussé. C'est pour cette raison que je l'ai établi ainsi, parce qu'il donne une idée assez nette de la composition de l'extrait, me réservant, en faisant l'étude particulière de chaque corps, d'indiquer les moyens employés pour le purifier autant que possible et suffisamment pour étudier ses propriétés.

En parlant de la *partie soluble dans l'alcool à 85° froid*, j'ai laissé à entendre, pour éviter les complications, qu'elle contenait la totalité des Saponoides ; il n'en est pas ainsi ; par suite du phénomène de dissociation sur lequel je me suis étendu dans les préliminaires, une certaine portion ne se dissout pas dans l'alcool à 85° et se dissout par les traitements ultérieurs dans l'alcool plus aqueux. Il en résulte que toutes les fractions de l'extrait renferment une certaine quantité de ces combinaisons dissociées des Saponoides, qu'il faudra leur enlever par un traitement approprié.

C'est pour cette raison qu'on ne peut, avec l'eau seule, extraire de la racine de Saponaire tous les principes immédiats qu'elle renferme ; il en serait de même avec l'alcool fort.

Dans le premier cas, une partie des Saponoides reste indissoute ; dans le second, il en resterait également, et en plus la totalité de l'hydrate de carbone.

L'alcool à 60° dissoudra tous les principes, à l'exclusion, bien entendu, des matières gommeuses et albuminoïdes, et devra être le seul véhicule à employer pour préparer l'extrait de racine de Saponaire.

Exemples : 1° Pour 1000 gr. de racine sèche, l'alcool à 85° bouillant a donné :

Extrait sec 142 gr.

Le résidu épuisé par l'alcool à 60° bouillant a encore donné :

Extrait sec 169 gr.

2° 1.000 gr. de racine de Saponaire sèche complètement épuisée par l'eau distillée ont donné :

Extrait sec 360 gr.

Le résidu épuisé par l'alcool à 90° bouillant a encore donné :

Extrait sec..... 9 gr.

Et il est intéressant de faire remarquer que cet extrait était composé en grande partie des deux Saponoides bruts et colorés. Or dans le cas très probable où une partie de l'activité médicale de la racine résiderait dans ces corps, on peut voir que, malgré leur faible poids relatif, leur absence dans l'extrait aqueux pourrait fortement entrer en ligne de compte.

Le résidu du traitement alcoolique des 1.000 gr. de racine, séché et épuisé par l'eau distillée bouillante, a donné :

Extrait sec..... 42 gr.

qui, analysé, a donné le résultat suivant :

<i>Matières gommeuses colorées</i>	26 gr.
<i>Cendres (sels solubles calcinés)</i>	7 50
<i>(Par différence) Matière colorante et pertes</i> ...	8 50
	42 00

Enfin le résidu du traitement aqueux, traité par la soude étendue d'eau, afin de dissoudre les albuminoïdes insolubilisés par l'action de la chaleur et de l'alcool et précipité par un léger excès d'acide azotique, a encore donné :

Albuminoïdes colorés..... 9 gr.

Une certaine portion de l'extrait hydro-alcoolique mise à part a été calcinée pour obtenir la proportion des cendres.

L'huile brute obtenue par l'éther de pétrole a été reprise par l'alcool absolu, décolorée avec un peu de noir ; on a ainsi obtenu :

<i>Huile fixe soluble dans l'alcool absolu</i>	1 85
<i>Matière grasse insoluble</i>	1 25

En appelant Acide Saponique le Saponoïde insoluble dans l'éther et Acide Saponétique le Saponoïde soluble, on a donc, en somme, pour 1.000 gr. de racine de Saponaire officinale :

<i>Huile fixe soluble dans l'alcool absolu</i>	1 85
<i>Matière grasse insoluble dans l'alcool absolu</i>	1 25
<i>A Hydrates de carbone</i>	94

B Saponine	19
C Acide Saponique.....	3 50
D Acide Saponétique.....	2 25
E Sucres réducteurs (dosées avec la li- queur de Fehling)	28
F Matière gommeuse colorée.....	26
— albuminoïde colorée.....	9
Cendres (sels solubles calcinés).....	19
(Par différence) Matière colorante et pertes..	176 15
	380

La première analyse de la racine de Saponaire avait été faite par BUCHOLZ, lequel avait trouvé (1) :

Résine brune et molle.....	0 25
Matière mousseuse soluble dans l'eau et l'alcool	34
Gomme.....	33
Fibre ligneuse	22 25
Apothème d'extrait	0 25
Eau.....	13
	102 75

Ensuite CHRISTISON avait indiqué 4 à 5 % de Saponine et une matière pectique, tandis que SCHIAPARELLI trouvait 8,25 % de résine et 33 % de gomme (2); enfin, plus récemment, CHRISTOPHON disait avoir trouvé dans la racine de *Saponaria rubra* 4,78 à 5,09 de Saponine (3).

Dans ces diverses analyses, la présence d'un hydrate de carbone dextrogyre et celle des Saponoides acides avaient été méconnues, ce qui explique l'énorme quantité de gomme trouvée, — quantité presque égale, en poids, à celui de l'extrait total — l'hydrate de carbone, insoluble dans l'alcool fort, ayant été pris pour de la gomme. D'autre part, les Saponoides, rendus en partie libres par suite de la dissociation de leurs combinaisons alcalines primitives et par ce fait même devenues solubles dans l'alcool et insolubles dans l'eau, ont pu être pris pour des corps résineux.

Dans aucune analyse, la présence des sucres réducteurs n'a été indiquée.

(1) GUIBOUT. — *Hil. nat. des drogues simples*, 1850, T. III, p. 602.

(2) PLANCHON et COLLIN. — *Les drogues végétales*, 1896, T. II, p. 766.

(3) FREMY. — *Encyclopédie chimique*, 1885, T. X, p. 56.

Etude des principes immédiats retirés de la racine de Saponaire officinale.

A. — Hydrate de Carbone.

L'Hydrate de Carbone obtenu blanc contient encore quelques impuretés, dont il faut le débarrasser, afin de faire son étude ; il renferme des traces de matière colorante, de sels, de la saponine, et des sucres, corps que le traitement exclusif par l'alcool n'a pu enlever complètement.

De tous ces corps, la Saponine est celui qu'il renferme en plus grande quantité, et la séparation en est rendue facile, par ce fait, que la Saponine est précipitée par la baryte, tandis que cet hydrate de carbone ne l'est pas.

La solution concentrée du corps dans l'eau est additionnée d'hydrate de baryte, jusqu'à réaction alcaline, filtrée pour enlever la combinaison barytique de la Saponine et traitée par un courant prolongé d'acide carbonique pour enlever l'excès de baryte. On évapore à siccité, on reprend par une quantité d'alcool à 65° froid, légèrement insuffisante pour tout dissoudre, on fait digérer avec du noir, jusqu'à décoloration complète et l'on précipite par plusieurs volumes d'alcool absolu.

Il ne faut pas filtrer, pour séparer le précipité, ou bien il faut l'enlever du filtre, avant dessiccation, car alors il adhère à tel point au papier, que son enlèvement devient presque impossible. On se trouve très bien, de laisser le dépôt se faire, de l'enlever et de le déposer par petites portions, dans le vide sur une assiette poreuse, d'où il se détache alors facilement, quand il est desséché.

On répète ces opérations, *jusqu'à ce que le pouvoir rotatoire du corps n'augmente plus* ; en effet, comme de tous les corps que nous allons étudier, parmi ceux retirés de l'extraît hydro-alcoolique de racine de Saponaire, c'est celui dont la rotation à droite est la plus forte, il est de toute évidence qu'une impureté, quelle qu'elle soit, devra abaisser le pouvoir rotatoire et que celui-ci ne devra plus varier lorsqu'on sera arrivé au degré de pureté qu'on est susceptible d'atteindre.

L'Hydrate de Carbone présente alors les propriétés suivantes ; il est blanc, amorphe, soluble dans l'eau et l'alcool aqueux jusqu'à 65°, insoluble dans l'alcool plus fort et dans l'éther.

Son pouvoir rotatoire est :

$$\alpha_D = + 152.50 \text{ à } + 15^\circ \text{ en solution aqueuse à } \frac{4}{100}$$

Il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique à l'ébullition, il ne précipite ni par la baryte, ni par la chaux, ni par l'acétate basique de plomb, ni par le tanin.

Il est facilement hydrolysé à l'ébullition par les acides minéraux étendus ; il ne se fait aucun dépôt, le liquide reste limpide et renferme alors un sucre réducteur, dont le pouvoir rotatoire est également dextrogyre.

Oxydé avec ménagement par l'acide azotique, il donne de l'acide mucique. On obtient le même résultat en oxydant le produit de dédoublement par les acides.

Il jouit de propriétés émulsives et aphrogènes très nettes.

Cet hydrate de carbone pourrait donc être envisagé comme une **Galactane**. Mais nous le répétons, nous n'avons pu pousser plus loin l'étude de ce corps, comme celle des produits extraits des autres plantes à saponines. Il y a là matière à un travail des plus intéressants qui nous écartait trop de notre sujet.

B. — Saponine.

La Saponine est purifiée en la reprenant par une quantité légèrement insuffisante, pour tout dissoudre, d'alcool à 85° bouillant, ne recueillant que la partie qui se dépose par refroidissement, lavant le précipité à l'alcool à 85° froid, jusqu'à ce que le corps *ne donne plus de cendres à la calcination*, ne réduise plus la liqueur cupro-potassique, soit soluble en formant une solution limpide, même après plusieurs jours, dans l'eau acidulée par un acide minéral et que son pouvoir rotatoire ne varie plus. On la sèche à + 105°.

La Saponine est parfaitement blanche, amorphe, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool à 95°, l'alcool absolu et l'éther, un grand nombre d'essais m'ont donné comme moyenne :

$$\alpha_D = + 33^\circ \text{ à } + 15^\circ, \text{ solution aqueuse à } \frac{4}{100}$$

Elle ne réduit pas la liqueur cupro-potassique ; elle donne avec l'eau de baryte un précipité abondant et immédiat, avec la solution de saccharate de chaux, un léger précipité, ne se formant pas de suite ; elle ne précipite pas avec l'acétate de zinc ammoniacal, l'acétate de magnésie ammoniacal et l'acétate neutre de plomb.

Avec l'acétate basique de plomb, elle donne un abondant précipité, dissociable par l'eau.

La Saponine n'est pas précipitée par le tanin.

La Saponine est un sternutatoire assez violent et jouit de propriétés émulsives et aphrogènes très grandes.

Les acides minéraux étendus, à froid, ne troublent pas sa solution dans l'eau, même après un temps assez long; sous l'influence de l'ébullition, le dédoublement se fait assez lentement, à la condition que ces acides ne soient pas trop dilués. Dans ces conditions, il y a formation d'un précipité.

Expérience : On prend :

<i>Saponine</i>	50 gr.
<i>Acide sulfurique</i>	10 gr.
<i>Eau distillée</i>	Q. S. pour faire 2.500 cc.

On chauffe pendant 30 minutes dans un bain-marie renfermant une solution de chlorure de calcium dont la température est de $+ 105^{\circ}$; le liquide reste limpide; on laisse refroidir et l'on ajoute par petites portions 15 gr. d'acide sulfurique; on chauffe à nouveau dans les mêmes conditions, l'hydrolyse commence après quelques minutes d'ébullition et l'on peut constater qu'elle est terminée au bout de trois heures.

Après filtration et lavages, on obtient la partie insoluble, sous forme d'une gelée floconneuse, dont la dessiccation est très lente. Repris par l'alcool absolu, avec un peu de noir, le corps, après évaporation lente du véhicule, se présente sous la forme d'écailles blanches, d'aspect cristallin, qu'on serait tenté de prendre, pour des cristaux, mais n'affectant aucune forme géométrique; il jouit de propriétés acides très nettes, est insoluble dans l'éther et se dissout dans les solutions alcalines, en formant une combinaison décomposable par un acide minéral.

Sa solution dans l'alcool absolu se trouble quand on y ajoute de la potasse ou de la soude, également en solution dans l'alcool; il se dépose alors un sel de potasse ou de soude soluble dans l'eau, solution que les acides minéraux décomposent, en régénérant le corps primitif que j'appelle pour ce motif *Acide Sapogénique* (ancienne Sapogénine); il est sans action sur la lumière polarisée. Ces caractères nous permettront de caractériser ce corps par la suite dans le dédoublement d'autres saponines provenant de différents végétaux.

On a ainsi obtenu 17 gr. d'acide sapogénique, soit : 34 %.
Le Sapogénate de baryte renferme :

15 % BaO

Les sapogénates alcalins sont blancs, solubles dans l'eau, dissociables, insolubles dans l'alcool absolu et l'éther.

Les sapogénates de baryte, de chaux, de plomb sont insolubles.

L'acide acétique ne paraît pas décomposer les sapogénates, l'acide sapogénique est soluble dans l'acide acétique cristallisable et l'addition d'eau ne trouble pas la solution.

Le liquide provenant du doublement de la saponine, auquel ont été réunies les eaux de lavage, a été filtré puis traité par le carbonate de baryte, pour enlever l'acide sulfurique, concentré et desséché dans le vide sec. La masse colorée a été épuisée par l'alcool à 95° bouillant et décolorée au noir, le liquide a donné par évaporation une masse amorphe très légèrement jaunâtre réduisant à l'ébullition la liqueur cupro-potassique et qui a un pouvoir rotatoire dextrogyre.

L'action des alcalis bouillants sur la Saponine m'a paru très obscure, il ne se forme pas d'acide sapogénique et le liquide se colore fortement.

C. — Saponnoïde insoluble dans l'éther.

(ACIDE SAPONIQUE).

Pour purifier ce corps, on le dissout dans une solution alcaline, on précipite par un acide minéral étendu, on lave et l'on sèche. On dissout le produit dans l'alcool absolu on laisse digérer avec un peu de noir, on filtre, on distille l'alcool et l'on sèche dans le vide sulfurique. On redissout dans l'éther acétique, de façon à faire une solution concentrée, on filtre et l'on précipite par un excès d'éther éthylique.

Le corps ainsi obtenu séché à + 105° ne m'a pas paru être susceptible d'aucune autre purification ; il est rouge vif, amorphe, insoluble dans l'eau et l'éther éthylique, soluble dans l'alcool anhydre, l'éther acétique et les solutions alcalines aqueu-

ses, desquelles un acide minéral le précipite; ses combinaisons alcalines sont insolubles dans l'alcool absolu. C'est un glucoside qui hydrolysé par l'acide sulfurique étendu, a donné 28 % de sucre réducteur calculé en glucose.

L'autre produit de dédoublement est un corps également acide, rouge foncé, insoluble dans l'alcool anhydre, formant avec la potasse et la soude anhydres des combinaisons alcalines très colorées, insolubles dans l'alcool anhydre et l'éther éthylique, solubles dans l'eau.

Les combinaisons alcalines de l'acide saponique en solutions aqueuses sont émulsives et aphrogènes.

Les Saponates alcalins sont rouge brique, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther, insolubles dans l'alcool absolu, mais présentant le phénomène de dissociation dont nous avons parlé au début.

Les Saponates de baryte, de chaux, de magnésie sont insolubles, mais avec dissociation comme les saponates alcalins; le Saponate de plomb est insoluble dans l'acide acétique.

Les Saponates insolubles se préparent en partant du Saponate d'ammoniaque et faisant la double décomposition avec un sel soluble de la base dont on veut obtenir le Saponate.

On prépare le Saponate d'ammoniaque en faisant passer jusqu'à refus, un courant de gaz ammoniac sec, dans une solution d'acide saponique dans l'alcool absolu et évaporant dans le vide sulfurique. On obtient ainsi des aiguilles couleur rubis, rappelant un peu les cristaux de permanganate de potasse, qu'on serait tenté de prendre pour des cristaux, mais qui ne possèdent aucune forme géométrique.

Pour déterminer la composition du Saponate de baryte, j'ai fait l'essai suivant :

Une solution concentrée d'acide Saponique dans l'alcool absolu a été, en vase clos, mélangée avec un léger excès d'une solution de baryte dans l'alcool absolu ; le précipité lavé à l'alcool absolu pour enlever l'excès de baryte a été, en se mettant à l'abri de l'acide carbonique de l'air, séché sur une assiette poreuse, pesé et calciné avec de l'acide sulfurique de façon à obtenir du sulfate de baryte dont le poids donne la quantité de baryte.

Plusieurs essais m'ont donné comme moyenne :

Ba O.....	15 gr. 37
Acide Saponique (Par différence).....	84 63
	100 gr.

Si 84,63 d'acide sont saturés par 15,37 de BaO, 100 gr. d'acide le seront par $100 \times \frac{15,37}{84,63} = 18,16$ de BaO.

Or 18,16 de BaO auraient demandé $\frac{0,0049 \times 0,181}{0,00765}$ d'acide sulfurique pour être saturé, soit 11,63.

Si l'on épuise le saponate de baryte par de l'eau distillée, il se dissocie et perd de la baryte; il en est de même pour le saponate de chaux.

Le saponate de chaux, préparé par double décomposition entre le saponate d'ammoniaque et l'acétate de chaux, contenait :

$$5,47 \% \text{ CaO.}$$

Nous ferons ici remarquer la *concordance* existant entre la proportion de chaux et de baryte existant dans le saponate de chaux et le saponate de baryte.

La proportion de Ca O correspondante à 15,37 de Ba O est de 5 gr. 62. Nous trouvons 5 gr. 47. Cette différence peut rentrer dans les limites d'erreurs d'expérience. En tout cas elle nous indique que l'acide saponique ainsi préparé, *quoique non cristallisé, semble avoir une composition constante.*

L'acide saponique se combine au tanin, il précipite l'albumine en formant une combinaison insoluble dans l'eau et dans l'alcool même bouillant.

Oxydé par l'acide azotique, il donne de l'acide oxalique et un corps jaune, amorphe, insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool absolu et dans les solutions aqueuses alcalines, desquelles l'addition d'un acide minéral le précipite.

D. — Saponofide soluble dans l'éther.

(ACIDE SAPONÉTIQUE).

Pour purifier ce corps, on le dissout dans la soude étendue, on filtre, on précipite par un acide minéral, à plusieurs repri-

ses, si cela est nécessaire, jusqu'à ce que le liquide surnageant le précipité soit sensiblement incolore, on lave, on sèche, on lave à l'éther de pétrole rectifié et l'on reprend par l'éther anhydre.

Par évaporation de ce dernier véhicule, on obtient un corps amorphe, verdâtre, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool absolu et les solutions alcalines.

Les saponétates alcalins sont d'une couleur jaune verdâtre, très solubles dans l'eau et dans l'alcool absolu, insolubles dans l'éther; leurs solutions sont dissociables, mais moins que celles des saponates.

Les Saponétates de baryte, de chaux, de magnésie, de plomb sont insolubles et aussi dissociables.

Le Saponétate d'ammoniaque a été préparé comme le Saponate de même base et sert également à préparer par double décomposition les combinaisons insolubles.

Un Saponétate de baryte préparé avec la solution de baryte caustique dans l'alcool anhydre avait pour composition :

BaO	16 05
Acide Saponétique, (Par différence)	83 95
	100 gr.

Ce qui pour 100 gr. d'acide donnerait 19,10 BaO.

Cette quantité de BaO exigerait pour être saturée par l'acide sulfurique $\frac{0,0049 \times 0,191}{0,00765}$, soit 12 gr. 23 d'acide sulfurique.

Un saponétate de chaux m'a donné 6,50 % CaO.

Pour avoir une concordance exacte avec le sel de baryte, il eut fallu trouver 6,99.

L'acide saponétique se combine au tanin, il précipite l'albumine.

L'hydrolyse avec l'acide sulfurique et une ébullition de plusieurs heures n'a pas donné de sucre réducteur, l'acide saponétique ne paraissait pas avoir été modifié; je pense que ce n'est pas un glucoside.

E. — Sucres réducteurs.

On les reprend par l'alcool à 96° et l'on décolore au noir ; en retirant l'alcool par distillation et évaporant, on obtient après un assez long séjour dans le vide sulfurique une masse hygroscopique très légèrement jaunâtre réduisant nettement la liqueur cupro-potassique à l'ébullition et dont le pouvoir rotatoire était dextrogyre.

On peut l'évaluer grossièrement de la façon suivante : On en dissout une certaine quantité dans un volume d'eau déterminé, on détermine le poids p de sucre par le dosage à la liqueur de Fehling et on exprime en glucose. On examine ensuite au polarimètre, en faisant intervenir dans les calculs ce poids p purement empirique. On a ainsi pour :

$$A + 1^{\circ}284 \quad l = 2 \quad p = 0,025 \quad \alpha_D = + 25^{\circ}68.$$

Pensant avoir affaire à un mélange de glucose et de lévulose, j'ai dissous dans 100 gr. d'eau distillée chaude :

$$\begin{array}{r} 10 \text{ gr. du sucre} \\ 6 \quad \text{chaux éteinte} \end{array}$$

On a filtré tiède et exposé le liquide à 0°.

Après 24 heures, il s'était formé un fouillis de cristaux, en aiguilles fines, qui lavés à l'eau glacée et décomposés par l'acide oxalique ont donné un sucre nettement lévogyre, tandis que le liquide surnageant les cristaux renfermait un sucre dextrogyre. Ce qui justifiait jusqu'à un certain point ma manière de voir.

F. — Matière gommeuse de l'extract aqueux.

Croyant avoir à faire à de la gomme proprement dite, j'avais dissous ce corps dans l'alcool à 25°, à chaud, ajouté du noir animal pour décolorer et filtré à chaud également ; la filtration fût très lente et après refroidissement le liquide était complètement pris en gelée.

J'ai desséché cette gelée dans le vide, après l'avoir étalée en couche mince; j'ai obtenu ainsi des écailles translucides, se détachant d'elles-mêmes des parois du vase, je les ai pulvérisées et épuisées par l'alcool bouillant à 65°; le résidu insoluble, séché, offrait les propriétés suivantes :

Amorphe, blanc avec un reflet verdâtre très faible, se dissolvant lentement dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, ne réduisant pas la liqueur potassique, mais la réduisant abondamment après hydrolyse.

Le pouvoir rotatoire de ce corps a été trouvé :

$$\alpha_D = + 148^{\circ} \text{ à } + 15, \text{ solution à } \frac{4}{100}$$

Il donne avec la baryte un précipité abondant et gélatineux, il précipite par la chaux, par l'acétate basique de plomb et par le tanin, il n'est ni émulsif ni aphrogène. Par ces réactions, il se rapproche des matières peptiques.

Oxydé avec ménagement par l'acide azotique, il donne de l'acide mucique.

En somme, il présente les propriétés d'une galactane, mais diffère de celle déjà étudiée précédemment par sa façon de se comporter vis-à-vis de la chaux, de la baryte, de l'acétate de plomb, etc.

Les 26 gr. de corps brut m'ont donné, après décoloration, environ 50 % de corps purifié.

En résumé, la racine de Saponaire officinale ne renferme pas de gomme proprement dite, la grande quantité de ce corps indiquée dans des analyses antérieures visait surtout ces deux galactanes.

Le tableau ci-dessous montrera les différences bien tranchées existant entre la gomme arabique et les deux galactanes.

On a pris comme type la gomme arabique blanche.

	GALACTANE soluble dans l'alcool	GALACTANE insoluble dans l'alcool	GOMME insoluble dans l'alcool
<i>Alcool à 65°.....</i>	soluble	insoluble	insoluble
<i>Pouvoir rotatoire.....</i>	+ 152,50	+ 148	lévogyre ¹
<i>Eau de Baryte.....</i>	pas de précipité	précipité abondant	pas de précipité
<i>Solution de Saccharate de chaux.....</i>	id.	id.	id.
<i>Acétate basique de plomb</i>	id.	id.	précipité
<i>Tanin.....</i>	id.	id.	pas de précipité

On aura donc, en résumé et pour conclure, deux manières de dresser le tableau indiquant la proportion centésimale des principes immédiats : dans l'une, leur poids sera compté avec la matière colorante fixée, sans qu'il soit possible de dire quelle est la proportion exacte des deux, ils seront dits *extractifs* ; dans l'autre, il sera donné le poids des principes purifiés, décolorés ou dosés, sans qu'il soit possible de dire non plus quelle quantité du principe aura été perdue par les manipulations, perte qui sera comptée, *par différence*, en bloc avec la matière colorante.

PRINCIPES EXTRACTIFS.

1° Dans 1.000 grammes de racine de Saponaire officinale sèche :

<i>Matière grasse</i> ...	4 gr. 50
<i>Galactane</i> soluble dans l'alcool à 65°...	197
<i>Saponine</i>	55
<i>Acide saponique</i>	7
<i>Acide saponétique</i>	4
<i>Sucres réducteurs</i>	54
<i>Galactane</i> insoluble dans l'alcool à 65°..	26
<i>Albuminoides</i>	9
<i>Cendres</i> (sels solubles)	19
<i>Pertes</i>	4 50
380 gr.	

PRINCIPES IMMÉDIATS PURIFIÉS.

2° Pour 1.000 grammes de racine de Saponaire officinale sèche.

<i>Huile fixe</i>	1 gr. 85
<i>Matière grasse solide</i>	1 25
<i>Galactane</i> soluble dans l'alcool à 65°...	94
<i>Saponine</i>	19
<i>Acide saponique</i>	3 50
<i>Acide saponétique</i>	2 25
<i>Sucres réducteurs</i> (calculés en glucose)..	28
<i>Galactane</i> insoluble dans l'alcool à 65°..	13
<i>Cendres</i> (sels solubles)	19
Par différence : <i>Albuminoides, matière colorante et pertes</i>	198 15
380 gr.	

2° Racine de Saponaire d'Egypte.

(*Gypsophila Struthium* L.).

En appliquant, à la racine de Saponaire d'Egypte, (*Gypsophila Struthium* L.), le même traitement que celui employé pour la racine de Saponaire officinale, on obtient pour 1.000 gr. de racine :

<i>Matières grasses</i>	10 gr.
<i>Extrait hydroalcoolique sec</i>	279

L'extrait analysé a donné :

<i>Partie insoluble dans l'alcool à 85° bouillant</i>	107 gr.
— <i>soluble à l'ébullition, se précipitant par refroidissement</i>	119
<i>Partie soluble à chaud et à froid</i>	46
<i>Pertes</i>	7
	279 gr.

La partie soluble à froid a donné :

<i>Sucres réducteurs bruts colorés</i>	39 gr.
<i>Saponoides</i>	7
	46

Les Saponoides traitées par l'éther ont donné :

<i>Saponoïde insoluble</i>	3 75
— <i>soluble</i>	3 25
	7 gr.

On a donc comme premier tableau :

Principes extractifs.

<i>Hydrate de carbone brut coloré, sels, matière très colorée inanalysable</i>	107 gr.
<i>Saponine extractive impure</i>	119
<i>Saponoïde insoluble dans l'éther</i>	3 75
— <i>soluble</i> —	3 25
<i>Sucres réducteurs, bruts, colorés</i>	37
<i>Pertes</i>	7
	279 gr.

Principes immédiats purifiés.

<i>Hydrate de carbone décoloré</i>	57 gr.
<i>Saponine blanche</i>	62
<i>Saponoïde insoluble dans l'éther</i>	3 50
— soluble —	2 25
<i>Sucres réducteurs</i> (calculés en glucose).....	19
Par différence : <i>Matière colorante et pertes</i> ..	135 25
	<u>279 gr.</u>

Le résidu de l'épuisement par l'alcool, épuisé à son tour par l'eau distillée, a donné :

<i>Extrait sec</i>	<u>23 gr.</u>
--------------------------	---------------

Lequel analysé a produit :

<i>Matière gommeuse colorée</i>	11 gr.
<i>Cendres</i> (sels solubles).....	5 45
Par différence : <i>Matière colorante fixée sur les sels et pertes</i>	6 55
	<u>23 gr.</u>

Enfin le résidu de l'épuisement par l'eau, traité par la soude étendue, a donné un liquide coloré qui, sursaturé par l'acide azotique, a donné :

<i>Albuminoïdes colorés</i>	5 gr. 90
-----------------------------------	----------

Une partie aliquote de l'extrait hydro-alcooliquemise à part a été calcinée pour obtenir le poids des cendres des sels solubles ; on a ainsi pour 1.000 grammes de racine :

<i>Cendres</i> (sels solubles).....	7 gr. 50
-------------------------------------	----------

Etude des principes immédiats retirés de la racine de Saponaire d'Egypte.

A. — Hydrate de carbone.

On le purifie comme on a fait pour la galactane soluble dans l'alcool de la racine de Saponaire officinale et en s'appuyant sur les mêmes

données. On obtient ainsi un corps amorphe, blanc, *hygroscopique*, insoluble dans l'éther, l'alcool absolu, l'alcool à 95°, soluble dans l'alcool à 65°, très soluble dans l'eau. Il ne précipite ni par la chaux, ni par la baryte, ni par le tanin ; il donne, avec l'acétate basique de plomb, un abondant précipité ; il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique et ne donne pas d'acide mucique par oxydation ménagée avec l'acide azotique.

Son pouvoir rotatoire a été trouvé :

$$\alpha_D = + 144^\circ, 50 \text{ à } + 15^\circ, \text{ solution aqueuse à } \frac{4}{100}$$

Après hydrolyse par ébullition, avec l'acide sulfurique dilué, la liqueur reste limpide, dextrogyre et renferme un sucre qui réduit abondamment la liqueur cupro-potassique à l'ébullition.

B. — Saponine.

Elle a été purifiée comme la Saponine retirée de la racine de Saponaire officinale, à laquelle du reste elle ressemble en tous points.

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = + 33^\circ \text{ à } + 15^\circ, \text{ solution aqueuse à } \frac{4}{100}$$

Toutes les propriétés sont identiques à la Saponine de la racine de Saponaire officinale et les divers réactifs se comportent d'une façon semblable à son égard.

L'hydrolyse faite dans les mêmes conditions a donné 34 % d'acide saponénique semblable au précédent.

C. — Saponoiide soluble dans l'alcool absolu et l'éther.

(ACIDE STRUTHIQUE).

Jaune, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans le chloroforme et les solutions aqueuses alcalines, desquelles la saturation par un acide le précipite à nouveau.

Ses combinaisons alcalines sont amorphes, d'un jaune très pâle, solubles dans l'eau et l'alcool absolu, insolubles dans l'éther, extrêmement dissociables.

Les combinaisons avec la baryte, la chaux, le plomb, sont insolubles, mais éminemment dissociables par l'eau et l'alcool.

Il se combine au tanin pour former un tannate.

Les combinaisons solubles sont nettement émulsives et aphrogènes.

Une solution concentrée du Saponoïde, dans l'eau ammoniacale, a été précipitée par un très léger excès d'une solution d'acétate de baryte ; le précipité recueilli, lavé avec le moins possible d'eau distillée, pour éviter la dissociation, et séché rapidement entre plusieurs doubles de papier sans colle, puis finalement dans le vide sec. Ce précipité desséché, additionné de So^4H^2 et calciné a donné 0 gr.095 de sulfate de baryte, ce qui correspond à 0 gr. 0624 de BaO ; 100 gr. de ce Saponoïde exigeraient 6 gr. 655 de BaO pour être saturé, et ce même poids de BaO serait saturé par 4 gr. 18 d'acide sulfurique.

Ce corps, que j'ai nommé *acide struthii*que, est un glucoside et donne par hydrolyse 35 % de sucre réducteur calculé en glucose. Je n'ai pu déterminer la nature de ce sucre.

L'autre produit de dédoublement est un corps rouge verdâtre, soluble dans l'alcool absolu et l'éther éthylique, insoluble dans l'eau ; ses combinaisons alcalines sont solubles dans l'alcool anhydre et l'éther éthylique, insolubles dans l'eau ; elles sont rouges.

L'acide *struthii*que présente une réaction colorée très caractéristique qui est la suivante :

Lorsqu'à une solution d'acide *struthii*que dans l'alcool absolu on ajoute de l'acide sulfurique concentré, il se produit une belle coloration verte persistante.

D. — Saponoïde soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther éthylique.

(ACIDE GYPSOPHILIQUE).

Amorphe, rouge, soluble dans les solutions alcalines desquelles l'addition d'un acide minéral le sépare. Ses combinaisons alcalines sont très colorées, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu. Les combinaisons avec la baryte, la chaux, le plomb, sont insolubles mais très dissociables.

En préparant le sel de baryte et en le transformant en sulfate de baryte, on a trouvé :

BaO	7 32
Acide gypsophile (par différence) . .	92 68
	100 »

Il en résulte que 100 gr. de ce saponioïde exigeraient 7 gr. 989 de BaO pour être saturés.

Ce corps, que j'ai appelé acide gypsophile, est un glucoside ; hydrolysé, il a donné, 24 % de sucre réducteur calculé en glucose.

L'autre produit de dédoublement est verdâtre, soluble dans l'alcool absolu et l'éther éthylique. Ses combinaisons alcalines rouges sont insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool absolu et dans l'eau.

E. — Sucres réducteurs.

On reprend par l'alcool à 96°, on décolore au noir à diverses reprises, on retire l'alcool et l'on sèche dans le vide sec ; on obtient ainsi une masse légèrement teintée de jaune, hygroscopique et dont le pouvoir rotatoire a été trouvé en chiffres ronds :

$$\alpha_D = + 2.7$$

d'après les données suivantes :

$$\text{Vol.} = 100 \text{ cc.}$$

$$l = 2.$$

$$A = + 1^{\circ}285.$$

$$p = 0 \text{ gr. } 02375$$

p a été déterminé, comme dans le cas de la Saponaire officinale, par dosage à la liqueur de Fehling et évaluation en glucose.

Il se peut qu'on ait un mélange de sucre dextrogyre et de sucre lévo-gyre comme dans le cas de la Saponaire officinale.

F. — Matière gommeuse de l'extrait aqueux.

Après décoloration par le noir, on obtient un corps amorphe, blanc, insoluble dans l'alcool fort et l'alcool à 65°, soluble dans l'alcool à 30°, précipitant abondamment par l'eau de baryte, l'acétate basique de plomb et le tanin ; il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique ; il est

dextrogyre, d'un pouvoir rotatoire élevé, qui n'a pas été exactement déterminé.

L'oxydation ménagée par l'acide azotique n'a pas donné d'acide mucique; une oxydation énergique a donné de l'acide oxalique. Après hydrolyse, laquelle se produit sans amener de trouble dans le liquide, on obtient un produit réduisant abondamment la liqueur cupro-potassique.

Ces caractères semblent indiquer que ce corps n'est ni une gomme, ni une galactane, mais plutôt un polysaccharide.

On a donc (avec les mêmes restrictions que celles faites à propos de la racine de Saponaire officinale), pour indiquer la composition centésimale, des principes immédiats extraits de la racine de Saponaire d'Egypte, les deux tableaux suivants :

PRINCIPES IMMÉDIATS EXTRATIFS.

Pour 1000 gr. de racine de Saponaire d'Egypte sèche :

<i>Matières grasses</i>	10 gr.	
<i>Hydrate de carbone</i>	107	
<i>Saponine</i>	119	
<i>Acide Struthiiue</i>	2	50
<i>Acide Gypsophilique</i>	4	50
<i>Sucres réducteurs</i> (calculés en glucose) ..	39	
<i>Hydrate de carbone de l'extrait aqueux</i> ..	11	
<i>Albuminoïdes</i>	5	90
<i>Cendres</i> (sels solubles)	12	95
	311	85

PRINCIPES IMMÉDIATS PURIFIÉS.

Pour 1.000 gr. de racine de Saponaire d'Egypte sèche :

<i>Huile</i>	3 gr.	50
<i>Matière grasse solide</i>	4	
<i>Hydrate de carbone</i>	57	
<i>Saponine</i>	61	
<i>Acide Struthiiue</i>	2	25
<i>Acide Gypsophilique</i>	3	
<i>Sucres réducteurs</i> (calculés en glucose) ..	19	
<i>Hydrate de carbone de l'extrait aqueux</i> ..	6	
<i>Cendres</i> (sels solubles)	12	95
Par différence : <i>Albuminoïdes, matière</i> <i>colorante et pertes</i>	136	15
	311	85

NIELLE DES BLÉS.

3. — Semences de Nielle des blés

(*Lychnis Githago* L.).

Les grains triés à la main, séchées et pulvérisées sont épuisées successivement par l'éther de pétrole rectifié, l'alcool bouillant à 60°, l'eau distillée et la soude à $\frac{2}{100}$. Cette dernière solution a été ensuite précipitée par l'acide azotique.

En opérant sur 1.000 gr., on a obtenu :

<i>Extrait pétrolique</i>	48 gr.
— <i>hydro-alcoolique</i>	93
— <i>aqueux</i>	8
— <i>par la soude</i>	12
	161 gr.

Extrait pétrolique. — Il est constitué entièrement par une huile limpide soluble dans l'alcool absolu, sans traces de matières grasses solides ; son poids brut à l'état coloré était de 48 gr.

Extrait hydro-alcoolique. — Repris à froid, par de l'eau acidifiée par l'acide sulfurique, il donne un abondant précipité de Sapoïde, le liquide débarrassé de l'acide sulfurique, par le carbonate de baryte et évaporé à siccité donne avec l'alcool à 95° du sucre réducteur et avec l'alcool à 85° bouillant de la Saponine dont la plus grande partie se précipite par refroidissement.

Je n'ai pas trouvé de traces d'hydrate de carbone analogue à ceux signalés dans la Saponaire officinale et la Saponaire d'Egypte.

La composition de l'extrait alcoolique était la suivante :

<i>Saponine brute colorée</i>	59 gr.
<i>Saponoïde brut coloré</i>	19
<i>Sucres réducteurs bruts colorés</i>	11
<i>Pertes</i>	4
	93 gr.

Après purification par les méthodes employées précédemment, on avait :

<i>Saponine blanche</i>	35 gr.
<i>Saponoïde entièrement soluble dans l'alcool absolu</i>	10
<i>Sucres calculés en glucose</i>	6 50
<i>Pertes primitives</i>	4
(Par différence) <i>Matière colorante et pertes</i>	37 50
	93 gr.

Extrait aqueux. — Il est insignifiant; la petite quantité obtenue ne contient pas d'hydrate de carbone, ni de gomme, mais des sels, notamment des sels de chaux, avec de la matière colorante fixée sur eux.

Extrait par la soude diluée. — On obtient un liquide coloré, qui, traité par l'acide azotique, donne un précipité d'albuminoïdes colorés pesant 12 gr.

Une petite quantité des extraits hydro-alcoolique et aqueux a été mise à part et calcinée pour obtenir le poids des cendres des sels solubles, lequel rapporté aux 1.000 gr. de semences a été trouvé 6 gr. 70.

Etude des principes immédiats retirés des semences de Nielle des blés.

Huile.

Purifiée par dissolution dans l'alcool absolu bouillant et décoloration au noir, elle se présente sous l'aspect ordinaire

des huiles ; elle est bien limpide, avec une couleur jaune pâle ambrée et possède les caractéristiques suivantes :

Densité + 15°.....	0,926
Indice de HEHNER.....	95,20
Indice d'iode.....	96 à 97

Saponine.

Purifiée par reprises à l'alcool à 85° bouillant et le noir, elle est blanche, amorphe, insoluble dans l'alcool absolu et l'éther, soluble dans l'eau; elle ne réduit pas la liqueur cupro-potassique à l'ébullition, n'est pas précipitée par l'acétate neutre de plomb, mais donne avec l'acétate basique un abondant précipité.

Elle donne avec l'eau de baryte un précipité abondant et immédiat.

Elle est *optiquement inactive*.

Hydrolysée dans les mêmes conditions que les deux Saponines précédentes, elle donne 34 $\frac{0}{100}$ d'acide sapogénique. semblable à celui provenant du dédoublement de ces mêmes Saponines, tandis que le liquide renferme un sucre réducteur.

Cette Saponine, différant essentiellement des précédentes au point de vue de son action sur la lumière polarisée, a reçu le nom de Saponigelline.

Saponoïde.

(ACIDE NIGELLIQUE).

Amorphe, rouge verdâtre, insoluble dans l'eau et l'éther, soluble dans l'alcool absolu et les solutions aqueuses alcalines, desquelles la saturation par un acide minéral le précipite à nouveau.

Les nigellates alcalins sont solubles dans l'eau avec dissociation, insolubles dans l'alcool absolu et l'éther.

Un nigellate de baryte préparé en évitant, autant que possible, les causes d'erreur dues à la dissociation, renfermait :

10,48 $\frac{0}{100}$ de BaO

Les deux tableaux qui suivent donnent une idée de la composition centésimale des principes immédiats :

PRINCIPES IMMÉDIATS EXTRACTIFS.

Pour 1.000 grammes de semences de Nielle des Blés.

<i>Huile brute cotorée</i>	48 gr.
<i>Saponigelline</i>	59
<i>Acide nigellique</i>	19
<i>Sucre réducteur coloré</i>	11
<i>Extrait aqueux</i>	8
<i>Albuminoïdes</i>	12
<i>Pertes</i>	4
	161 gr.

PRINCIPES IMMÉDIATS PURIFIÉS.

Pour 1.000 grammes de semences de Nielle des Blés.

<i>Huile blonde ombrée</i>	38 gr.
<i>Saponigelline blanche</i>	35
<i>Acide nigellique</i> (entièrement soluble dans l'alcool absolu).	10
<i>Sucre réducteur</i> (calculé en glucose). . .	6 50
<i>Cendres</i> (sels solubles).	6 70
Par différence : <i>Albuminoïdes, matière</i> <i>colorante et pertes</i>	64 80
	161 gr.

3° Ecorces de Bois de Panama

(*Quillaya Smegmadermos* DC.).

On prépare successivement :

- 1° Un extrait par l'éther de pétrole.
- 2° — hydro-alcoolique par l'alcool à 60°
- 3° — aqueux.
- 4° — par la soude diluée.

en traitant 1.000 grammes d'écorces de bois de Panama.

L'extrait par l'éther de pétrole donne une huile épaisse, colorée, pesant 9 gr.

L'extrait hydro-alcoolique sec pesait 296 gr.

On le concasse et l'on fait avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, une bouillie homogène, on la verse par petites portions dans l'eau distillée, l'on attend que le dépôt se rassemble et on le sépare. Dans la solution, on enlève l'excès d'acide sulfurique, par le carbonate de baryte, on évapore à siccité et l'on traite à nouveau par l'acide sulfurique étendu pour faire une bouillie qu'on verse dans l'eau ; il se fait un second précipité plus faible que le premier. On pourrait recommencer un certain nombre de fois cette opération et avoir un dépôt de plus en plus faible (Cette précipitation incomplète par l'addition d'acide est due, nous l'avons déjà dit, à un phénomène de dissociation). On s'arrête lorsque le dépôt ne se fait plus que très difficilement.

Les précipités réunis sont triturés avec un peu d'eau acidulée, puis lavés pour enlever l'excès d'acide et séchés, on a ainsi les Saponoides bruts et colorés.

Poids.....: 66 gr.

Tous les liquides réunis, y compris les eaux de lavage sont débarrassés de l'acide sulfurique par le carbonate de baryte et évaporés à siccité.

On épuise le produit obtenu par l'alcool à 85° bouillant, on

filtre à chaud et l'on abandonne au refroidissement. On obtient ainsi :

- 1° Une partie insoluble.
- 2° — se précipitant par refroidissement.
- 3° — soluble à froid.

Partie insoluble.— On l'épuise par l'alcool à 65° bouillant, on filtre à chaud et on laisse refroidir ; il se fait un dépôt poisseux, fortement coloré, adhérent aux parois du vase, composé en grande partie de sels fortement colorés et en petite quantité des autres corps. La grande quantité de matière colorante fixée empêche de le dissoudre dans l'alcool à 65°. C'est un mélange pratiquement inanalysable et qu'on est forcé de classer sous la rubrique « par différence, matière colorante, sels et pertes ». — Le liquide clair évaporé à siccité donne une masse colorée présentant les caractères d'un hydrate de carbone.

Poids brut..... 39 gr.

Partie se précipitant à froid.— Elle présente les caractères d'une Saponine à l'état brut et fortement colorée.

Poids 92 gr.

Partie soluble à froid.— L'alcool retiré laisse comme résidu une masse hygroscopique colorée, réduisant à chaud la liqueur cupro-potassique.

Poids 71 gr.

On a donc, en somme, en principes extractifs bruts et colorés :

A. <i>Hydrate de carbone</i>	39 gr.
B. <i>Saponine</i>	92
C. <i>Saponoïdes</i>	66
D. <i>Sucres réducteurs</i>	71
<i>Pertes</i> (par différence)	28
	296 gr.

Extrait aqueux. — Il ne renferme ni matière gommeuse ni hydrate de carbone, mais seulement des sels, surtout des sels de chaux, avec beaucoup de matière colorante fixée et une

petite quantité des corps précédents qui ont échappé à l'action de l'alcool.

Poids 37 gr.

Extrait par la soude diluée.— Liquide très fortement coloré, qui, traité par l'acide azotique, donne un précipité d'albuminoïdes colorés.

Poids..... 14 gr.

Etude des principes immédiats retirés de l'écorce de bois de Panama.

Huile.

Purifiée par dissolution dans l'alcool absolu et décolorée, autant que possible au noir, elle offre l'aspect d'une huile assez limpide, jaune rouge, dont la densité à $+15^{\circ}$ était de 0,934 et le poids pour 1.000 grammes d'écorce égal à 6 grammes.

A. — Hydrate de carbone.

Pour le décolorer complètement, on est amené à perdre beaucoup de substance. Lorsqu'on y est arrivé, à peu près, on évapore la solution à siccité, on reprend par la plus petite quantité possible d'alcool froid à 65° et l'on précipite cette solution par un excès d'alcool absolu.

Corps blanc, amorphe, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool fort et l'éther, optiquement inactif, ne réduit pas la liqueur cupro-potassique, il précipite la baryte et l'acétate basique de plomb.

Il est hydrolysable par les acides minéraux étendus à l'ébullition, le liquide reste clair et réduit alors abondamment la liqueur cupro-potassique à l'ébullition.

Ce corps est très différent de la *lactosine* déjà isolée de l'écorce de bois de Panama. La lactosine est cristallisée sous forme de petits cristaux brillants, solubles dans l'alcool à 80° , et doués d'un pouvoir rotatoire fortement dextrogyre $\alpha_D = +212^{\circ}$. Enfin elle ne précipite pas par l'acétate basique de plomb.

B.— Saponine.

La Saponine du Panama est purifiée, à diverses reprises, par précipitation à froid de sa dissolution dans l'alcool à 85° bouillant additionné de noir et en ne recueillant que le dépôt ; on lave ce dernier à l'alcool froid en ayant soin de bien l'exprimer afin d'enlever le liquide interposé.

Elle présente toutes les propriétés des trois Saponines étudiées précédemment, mais en diffère essentiellement en ce qu'elle est *lévogyre*. Nous l'appellerons **Quillayasaponine**.

Son pouvoir rotatoire, moyenne de plusieurs essais, a été trouvé :

$$\alpha_D = -12^{\circ}50 \text{ à } +15^{\circ}, \text{ en solution aqueuse à } \frac{4}{100}.$$

Hydrolysée, cette Saponine a donné, comme les trois précédentes, 34 % d'acide sapogénique semblable à celui provenant du dédoublement des Saponines déjà étudiées.

Le sucre réducteur ayant pris naissance par le fait de l'hydrolyse avait un pouvoir rotatoire dextrogyre.

C.— Saponoides.

ACIDE QUILLAÏQUE.

Le précipité pesant 66 grammes est dissous à chaud dans l'alcool absolu, la solution filtrée, à froid, est mise à digérer avec du noir, jusqu'à ce que sa couleur soit devenue d'un beau rouge vif. On évapore de nouveau à siccité, on reprend, à froid, par une quantité d'alcool anhydre légèrement insuffisante pour tout dissoudre de façon à avoir une solution concentrée et l'on précipite par un grand excès d'éther éthylique (1).

(1) L'éther enlève une très petite quantité d'un corps mou, jaune, amorphe, insoluble dans l'éther de pétrole, soluble dans les solutions alcalines, précipitable par la baryte, l'acétate de plomb et le tanin, que j'avais cru tout d'abord pouvoir identifier ; mais, la trop petite quantité de matière obtenue ne m'ayant pas permis d'en faire l'étude, je réserve la question.

Il est très probable que le Bois de Panama contient une petite quantité d'essence volatile, qu'on pourrait obtenir par distillation en opérant avec l'eau sur de grandes quantités de bois.

Le produit obtenu se présente, après dessiccation, sous la forme d'une poudre rouge brique, donnant dans l'alcool une solution d'un beau rouge très vif ; il est soluble dans les solutions alcalines ; l'addition d'un acide minéral étendu le régénère à nouveau, avec dissociation, de sorte qu'une notable partie reste en solution. J'appelle ce corps *Acide Quillaïque*.

Les Quillaïates alcalins sont colorés en rouge, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu et l'éther ; les quillaïates de baryte de plomb sont insolubles.

Le quillaïate de baryte renferme 14 g. 93 de BaO pour $\frac{1}{10}$. Il faudrait donc 17 gr. 56 de BaO pour saturer 100 gr. de cet acide et cette quantité de BaO exigerait 11 gr. 25 d'acide sulfurique pour être transformée en sulfate de baryte.

L'acide quillaïque est un violent sternutatoire ; il faut, quand on le pulvérise, prendre des précautions et très probablement il joue un rôle important dans l'action médicamenteuse du bois de Panama ; ses solutions aqueuses alcalines jouissent au plus haut point de propriétés aphrogènes et émulsives.

Il est facilement hydrolysé à l'ébullition par l'acide sulfurique à $\frac{1}{10}$ et donne *approximativement* 25 à 30 $\frac{1}{10}$ de sucre réducteur, calculé en glucose. Le second produit de dédoublement est un corps d'un rouge pourpre insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool anhydre et dont les solutions alcalines insolubles dans l'alcool absolu, solubles dans l'eau sont d'un rouge si foncé qu'elles en paraissent noires.

L'acide quillaïque forme avec le tanin un tannate insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

L'acide quillaïque précipite l'albumine ; ainsi s'explique « la propriété singulière (1) » indiquée par PACHORUKOFF que possède l'acide *quillajicique* (acide quillaïque en solution aqueuse alcaline) de précipiter l'albumine de l'urine.

On peut faire l'expérience suivante : une solution d'acide quillaïque faite dans l'eau, à l'aide d'ammoniaque, est laissée dans le vide sulfurique, pour enlever l'excès d'alcali. On la divise en deux parts : dans l'une, on ajoute une solution aqueuse filtrée d'albumine d'œuf, dans l'autre rien. On les sature

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1889, 5^e série, Tome XIX, p. 435.

toutes deux par un acide ne précipitant pas l'albumine, on filtre, on lave et l'on sèche les précipités. Le précipité obtenu dans la première partie, à laquelle on avait ajouté la solution d'albumine, est complètement insoluble dans l'alcool, c'est un véritable *quillaiate d'albumine*; celui au contraire obtenu, avec le liquide où l'on n'avait rien ajouté, est simplement de l'acide quillaïque régénéré, soluble dans l'alcool.

D. — Sucres réducteurs.

La masse est reprise par l'alcool 96° et le noir ajouté à diverses reprises; l'alcool enlevé, on obtient un extrait amorphe, jaune pâle réduisant la liqueur cupro-potassique à chaud, dextrogyre.

En déféquant une portion aliquote par l'acétate basique de plomb et le carbonate de soude et dosant avec la liqueur cupro-potassique on obtient : *sucré réducteur calculé ea glucose pour les 296 d'extrait sec*..... 37 gr.

On a donc en résumé :

PRINCIPES IMMÉDIATS EXTRACTIFS.

Pour 1000 gr. de Bois de Panama.

<i>Huile</i>	9 gr.
<i>Hydrate de Carbone</i>	39
<i>Saponine</i>	92
<i>Acide Quillaïque</i>	66
<i>Sucres réducteurs</i> calculés en glucose.....	71
<i>Albuminoïdes</i>	14
<i>Cendres des Sels de l'extrait aqueux et divers</i>	37
<i>Pertes</i>	28
	356 gr.

PRINCIPES IMMÉDIATS PURIFIÉS.

Pour 1000 gr. de bois de Panama.

<i>Huile soluble dans l'alcool absolu</i>	6 gr.
<i>Hydrate de Carbone blanc</i>	19
<i>Saponine blanche</i>	47
<i>Acide Quillaïque</i>	30
<i>Sucres réducteurs</i> (calculés en glucose)....	37
<i>Cendres</i> (sels solubles).....	22
Par différence : <i>Albuminoïdes, Matière colorante, Pertes</i>	195
	356 gr.

*
* *

Pour faire l'analyse des différents corps étudiés jusqu'ici et en doser les principes immédiats, j'ai surtout employé la dialyse, méthode de longue durée. Connaissant ainsi les propriétés de ces différents principes et la façon dont ils se comportent à l'égard des réactifs et des dissolvants, il est facile d'employer un procédé plus expéditif, permettant d'extraire ceux d'entre eux que l'on voudrait spécialement isoler, sans tenir compte du dosage.

Je prendrai comme exemple la préparation de l'*acide quillaïque*.

Après avoir enlevé les matières grasses par l'éther de pétrole, on prépare un extrait alcoolique par l'alcool à 80° bouillant. L'alcool à ce degré de concentration ne dissoudra pas l'hydrate de carbone et une grande partie de la *Saponine* se précipitera par le refroidissement, tandis que les quillaïates et l'acide quillaïque resteront en solution. L'extrait sec obtenu est concassé et on fait une bouillie homogène avec de l'eau renfermant 15 % d'acide sulfurique; on la verse lentement dans un grand vase conique contenant de l'eau distillée et on laisse déposer.

Lorsque le précipité est rassemblé, on filtre, on triture à nouveau avec l'acide sulfurique étendu, on filtre, on lave et l'on fait sécher. On obtient ainsi déjà une partie de l'acide quillaïque brut (environ 15 % du poids de l'extrait), une autre partie reste en solution, par suite de la dissociation.

Tous les liquides réunis sont traités par le carbonate de baryte, filtrés, acidifiés très légèrement par l'acide acétique et additionnés d'une quantité suffisante d'acétate *neutre* de plomb; il se produit un liquide trouble, véritable émulsion de quillaïate de plomb, qui a pris naissance par suite de la présence de la *Saponine* dont la combinaison plombique reste en solution dans l'eau acidulée par l'acide acétique. Le dépôt ne se produit pas, même après un long repos. On porte à l'ébullition quelques minutes, on laisse refroidir, l'émulsion est détruite et le dépôt se fait facilement, on filtre, on lave. Le quillaïate de plomb

obtenu est décomposé par l'acide sulfurique étendu et l'acide quillaïque précipite.

On peut, après avoir lavé pour enlever l'excès d'acide, sécher et épuiser par l'alcool à 95°. Il est préférable de décomposer par un mélange refroidi d'alcool à 95° et d'acide sulfurique le Quillaïate de plomb ; le liquide filtré, fortement coloré en rouge vif, est étalé sur une grande surface et une très faible épaisseur et évaporé à froid, à la trompe ; avant que tout l'alcool ait disparu, on ajoute un peu d'eau, pour éviter l'action de l'acide concentré sur le corps ; on jette le liquide sirupeux obtenu dans l'eau et on laisse déposer. Le dépôt lavé et séché est constitué par de l'acide quillaïque extractif, qu'on réunit à la première portion obtenue précédemment et qu'on purifie comme il a été déjà dit. Mais tout le Saponiïde n'est pas précipité, il en reste encore une partie en solution, toujours par suite de la dissociation ; on peut le séparer sous forme de tannate en ajoutant au liquide une solution de tanin. Malheureusement je n'ai jamais pu décomposer ce tannate et en retirer l'acide quillaïque.

Nous avons choisi cet exemple de l'acide quillaïque, nous aurions tout aussi bien pu montrer que l'isolement de l'un des divers produits dans les plantes précédemment étudiées pourrait se faire très rapidement en se basant sur les caractères que nous avons donnés. Nous croyons ainsi avoir facilité la besogne de futurs travailleurs qui voudraient étudier spécialement un de ces différents corps. Nous serions heureux si nos efforts avaient pour résultat de leur éviter une perte de temps, et si les longues années que nous avons passées à manipuler ces différents produits en vue de leur séparation, pouvaient les aider dans leurs recherches.

Dans les pages qui précèdent, on a étudié des plantes renfermant à la fois des Saponines et des Saponiïdes. Dans celles qui vont suivre, il sera question d'un autre type de plantes ne contenant pas de Saponines, *mais exclusivement des Saponiïdes, dont les combinaisons alcalines, présentent les propriétés émulsives et aphrogènes des Saponines*. Ces combinaisons ne constituent pas, à vrai dire, un principe immédiat, mais ce sont les sels d'un principe immédiat lui-même, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool absolu.

Mais auparavant, je voudrais, m'appuyant sur les travaux qui précèdent, essayer de définir le type des corps auxquels devra exclusivement être réservé le nom de *Saponine*.

Des quatre Saponines étudiées (Saponaire officinale, Saponaire d'Egypte, Nielle des blés, écorce de bois Panama), les deux premières paraissant identiques, sont *dextrogyres*, la troisième *optiquement inactive* et la quatrième *lévogyre*, mais toutes les quatre donnent par hydrolyse la même proportion d'un acide, toujours identique (l'acide Sapogénique).

Je définirai donc les Saponines *des éthers de l'acide Sapogénique et de radicaux hydrocarbonés pouvant être variables*.

SAPONINES DU COMMERCE

Préparation industrielle de la Saponine.

Les questions qui doivent s'imposer naturellement, à la suite de cette étude des Saponines, sont celles-ci :

- 1° De quelle plante est retirée la Saponine du commerce ?
- 2° Quel est son degré de pureté ?
- 3° En existe-t-il plusieurs sortes ?

Pour essayer de répondre à ces questions, je me suis procuré des échantillons de Saponine dans les principales drogueries françaises et ai pu constater que, malgré les grandes divergences de prix, ces échantillons étaient tous identiques. D'autre part, n'ayant pu connaître, de façon certaine, aucune fabrique indigène de Saponine, j'ai dû chercher ailleurs l'origine de la fabrication.

Après renseignements pris de part et d'autre, j'ai trouvé en Allemagne deux Saponines très distinctes l'une de l'autre.

La première, très blanche, venant d'une maison de Darmstad, m'a semblé être celle dont j'avais eu des échantillons dans les maisons françaises.

La seconde, légèrement colorée, d'un prix bien inférieur, venait de Hambourg ; je n'en avais pas trouvé d'analogue chez nous.

Saponine de Darmstad.

Ce produit pris directement à la fabrique, avec garantie d'origine, était présenté sous le nom de *Saponin tout pur*. Analysé par les méthodes précitées, comme s'il se fût agi d'une plante à Saponine, il m'a donné la composition suivante :

<i>Pertes à + 105°</i>	8 50
<i>Saponine</i>	67
<i>Hydrate de carbone</i>	13 50
<i>Sucres réducteurs</i> (calculés en glucose).....	2 40
<i>Cendres</i>	1 10
<i>Saponoïde, matières grasse, colorante et pertes</i>	7 50
	100 gr.

La saponine, ainsi extraite de ce produit commercial, offre les caractères communs aux Saponines ; son pouvoir rotatoire a été trouvé :

$$\alpha_D = + 33^\circ \text{ à } + 15^\circ, \text{ solution aqueuse à } \frac{4}{100}$$

L'hydrate de carbone était dextrogyre, mais son pouvoir rotatoire n'a pas été exactement déterminé, il ne réduisait pas la liqueur cupro-potassique, mais il la réduisait après hydrolyse.

Il existe de fortes probabilités pour que cette saponine soit préparée avec la Saponaire d'Egypte ; dans tous les cas, elle renferme 1/3 d'impuretés.

Saponine de Hambourg.

Poudre colorée vendue sous le nom de *Saponinum depuratum*. Analysée comme la précédente, elle a donné :

<i>Pertes à 105°</i>	12 15
<i>Saponine</i>	35
<i>Hydrate de carbone</i>	19
<i>Sucres réducteurs</i> (calculés en glucose).....	13 90
<i>Cendres</i>	8 30
<i>Saponoïdes, matières grasse, colorante et pertes</i>	11 65
	100 gr.

La saponine, ainsi extraite de ce produit commercial, offre les propriétés habituelles des Saponines, elle est lévogyre :

$$\alpha_D = -12^{\circ}50.$$

L'hydrate de carbone est optiquement inactif, il précipite par la baryte et l'acétate basique de plomb, ne réduit pas la liqueur cupro-potassique, mais la réduit après hydrolyse.

Il est très probable que cette saponine est retirée de l'écorce de Panama; quoiqu'il en soit et malgré sa qualification de *depuratum*, elle contient tout au plus le 1/3 de son poids de Saponine vraie (*Quillayasaponine*).

Préparation industrielle de la Saponine.

Au cas où un fabricant de produits chimiques, voudrait, en France, préparer lui-même de la Saponine, tout au moins aussi « *depuratum* », sinon meilleure, que la Saponine venant d'Allemagne. Voici le procédé qu'il pourrait employer :

Après avoir traité par l'éther de pétrole du Bois de Panama ou de la Saponaire d'Egypte, tous deux convenablement concassés, épuiser par l'alcool à 85° bouillant; filtrer bouillant, laisser refroidir à température aussi basse que possible, recueillir le dépôt, le laver avec de l'alcool à 90° froid et par un moyen mécanique quelconque (expression, centrifugation, etc.), enlever le liquide que ce dépôt retient à la façon d'une éponge et sécher. (Le même alcool pourrait servir à plusieurs épuisements successifs de nouvelles quantités de plantes). Reprendre le produit obtenu par de l'alcool à 85° bouillant en quantité légèrement insuffisante pour tout dissoudre, faire bouillir avec du noir jusqu'à décoloration, filtrer bouillant, laisser refroidir; enlever le dépôt, le laver avec de l'alcool à 90° froid, centrifuger ou presser et sécher à + 105°.

On obtiendrait ainsi, avec le Bois de Panama, une Saponine lévogyre, qui serait d'autant plus pure que son pouvoir rotatoire se rapprocherait de $-12^{\circ}50$ et, avec les Saponaires, une Saponine dextrogyre dont le pouvoir rotatoire indiquerait la pureté, d'autant plus qu'il serait voisin de + 33°.

On pourrait également, et en opérant d'une semblable façon,

retirer des semences de Nielle des blés, qui n'ont pas grande valeur commerciale, une Saponine optiquement inactive, cette propriété optique étant, comme dans les cas précédents, un contrôle de pureté.

La mesure du pouvoir rotatoire semble constituer jusqu'à maintenant le meilleur moyen de s'assurer de la pureté plus ou moins grande d'une saponine commerciale.

TROISIÈME PARTIE.

Plantes ne renfermant que des Saponoides.

1. — RACINE DE POLYGALA DE VIRGINIE

(*Polygala Senega* L.).

Depuis 1804, époque à laquelle fut publiée par GELHEM une analyse de la racine de *Polygala*, un grand nombre de chimistes ont étudié cette racine et en ont fait des analyses, sans que, pour cela, les principes actifs qu'elle renferme aient été nettement définis.

Toutefois, de ces différentes recherches il résulte un fait bien établi. C'est que l'un des principes actifs, le principal sans contredit, que ce soit : la *Sénéguine* de GELHEM (1), l'acide *polygalique* de QUEVENNE (2), ou bien la *SénéGINE* (3) des plus récents auteurs, est un corps présentant de faibles propriétés acides, soluble dans l'alcool et l'eau bouillante, insoluble ou peu soluble dans l'eau froide, précipitable par la baryte et hydrolysable par les acides minéraux étendus, à l'ébullition.

Mais on est moins d'accord sur la nature même de ce principe qu'on a voulu aussi identifier avec la Saponine proprement dite, dont il diffère essentiellement, comme on va le voir.

Les Saponines, dissoutes à froid dans de l'eau acidulée par un acide minéral, puis *dialysées jusqu'à ce que tout l'acide soit passé dans le vase extérieur, ne sont modifiées en aucune*

(1) GUIBOURT. — Histoire des drogues simples, 1850, T. III, p. 605.

(2) SOUBEIRAN. — Traité de Pharmacie, 1853, T. I, p. 699.

(3) FLUCKIGER et HANBURY (traduction de DE LANESSAN). — Histoire des drogues d'origine végétale, T. I, p. 151.

façon ; elles restent toujours, quel que soit le nombre de fois qu'on ait répété cette opération, *insolubles dans l'alcool absolu* ; d'autre part, le liquide du vase extérieur analysé ne renferme jamais que l'acide ajouté. Si l'on opère de même avec le principe extrait de la racine de Polygala (sénéGINE, acide polygalique, saponine, etc.) (1), le résultat est très différent : *à mesure que la dialyse avance, le corps devient de plus en plus insoluble dans l'eau et soluble au contraire dans l'alcool*, de sorte qu'en poussant la dialyse à outrance et renouvelant plusieurs fois l'acide, on finit par obtenir un corps *complètement insoluble non seulement dans l'eau froide, mais encore dans l'eau bouillante et entièrement soluble dans l'alcool absolu froid*, tandis que sont passées dans le vase extérieur, avec l'acide, des combinaisons alcalines de cet acide.

Ce corps est un SaponOïde, véritable acide dont les combinaisons alcalines constituent soit la Sénégine soluble dans l'eau (*Saponine*), soit la Sénégine insoluble (*acide polygalique*) qui n'est que la combinaison alcaline en partie dissociée par l'eau, comme nous l'expliquerons plus loin.

De plus ce corps est un glucoside hydrolysable mais non à la façon de la Saponine. Quand on hydrolyse ses combinaisons alcalines solubles dans l'eau, il y a deux phases dans l'action de l'acide ajouté. Celui-ci met d'abord en liberté le SaponOïde — simple déplacement d'un acide par un autre — puis il l'hydrolyse sous l'influence de la chaleur, en donnant du sucre et un autre corps insoluble dans l'eau bien différent de l'acide sapogénique.

En résumé, la racine de Polygala ne renferme, au point de vue chimique, ni Saponine ni Sénégine, mais un ou plutôt, comme on le verra plus tard, deux SaponOïdes dont les combi-

(1) On peut, pour faire cette opération, extraire le principe actif de la racine de Polygala en quantité suffisante de la façon suivante :

On fait, avec l'extrait hydro-alcoolique et de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, une pâte homogène qu'on jette après 12 heures dans une grande quantité d'eau ; on attend que le dépôt se fasse, on le sépare par le filtre, on le lave pour enlever toute trace d'acide minéral, on le sèche et on l'épuise par l'alcool absolu bouillant, mélangé d'une petite quantité de noir, on filtre bouillant et on laisse refroidir ; on obtient ainsi une poudre peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool absolu froid.

naisons alcalines jouissent des propriétés émulsives et aphrogènes des Saponines.

Si ces Saponoides se précipitaient immédiatement et intégralement, comme sont susceptibles de le faire d'autres corps, dans de semblables circonstances, l'opération serait simple ; mais dans la pratique elle est plus compliquée. Cela tient aux phénomènes de dissociation, sur lesquels je me suis déjà étendu et qui dans ce cas se manifestent avec une singulière intensité.

Au lieu de se précipiter totalement, le Saponuide se partage entre une combinaison acide qui se précipite et une combinaison plus saturée qui reste en solution. Le partage se fait dans des proportions variables, dépendant encore plus du degré de dilution aqueuse du liquide que de la quantité d'acide ajouté.

Si à la première on ajoute une trace d'alcali, elle se redissout dans l'eau, pour en être à nouveau précipitée, suivant le même phénomène de dissociation, par l'addition d'un acide.

Si au contraire on dialyse la seconde après l'avoir acidifiée légèrement, jusqu'à ce que l'acide ajouté ait disparu, on obtient un nouveau précipité du Saponuide, tandis qu'une autre partie reste en solution.

En théorie, cela doit durer indéfiniment ; dans la pratique on arrive, après plusieurs dialyses et plusieurs additions d'acide, à ne perdre relativement qu'une faible partie du corps. Il est facile de comprendre, d'après cela, comment on peut, suivant le mode opératoire, obtenir soit la Sénéphine soluble dans l'eau (*Saponine*), soit la Sénéphine insoluble dans l'eau (*Acide polygalique*) et comment ces deux formes dérivent du même corps, dont elles sont des combinaisons alcalines en proportions variables.

En présence de l'alcool, le Saponuide se comporte d'une façon analogue, mais diamétralement opposée. Avec l'alcool absolu, le corps étant lui-même parfaitement sec, la partie qui se dissout tend à devenir le Saponuide pur, sans alcali, tandis que la partie insoluble se dissoudra dans l'eau grâce à la petite quantité d'alcali entraînée par la dissociation.

Si à la solution de Saponuide pur dans l'alcool absolu froid,

on ajoute un fragment. si petit soit-il, de potasse ou de soude caustiques, il se fait un précipité qui augmente à chaque nouvelle addition d'alcali jusqu'à une certaine limite ; ce précipité lavé et séché se dissout dans l'eau, toujours avec dissociation.

Lorsqu'on reprend par l'eau acidulée l'extrait hydro-alcoolique d'une plante ne renfermant pas de Saponines, mais seulement des Saponoides (fruits de Marrons d'Inde, racine de Polygala, etc...), le Saponuide, libéré de sa combinaison alcaline et insoluble dans l'eau, devrait se précipiter immédiatement ; mais il n'en est pas ainsi ; il se produit un trouble plus ou moins abondant, quelquefois à peine apparent, ce qui rend difficile et compliqué ce genre de recherches. Il ne serait peut-être pas trop téméraire de voir dans ce phénomène une analogie avec ce qui se passe dans l'étude des métaux colloïdaux. Le Saponuide, corps colloïdal, serait dans un état moléculaire dit « à petits grains » ou du moins dans un état s'en rapprochant, ce qui expliquerait la difficulté qu'il a à se déposer.

Parmi les motifs militant en faveur de cette hypothèse, je pourrais citer les suivants :

1° La précipitation extrêmement lente est une fonction du temps ; elle peut durer plusieurs mois, si l'on met le liquide à l'abri de toutes causes d'altération.

2° Elle dépend du degré de dilution du liquide et augmente avec elle. Elle ne dépend nullement de l'excès d'acide ajouté.

3° Elle est fortement activée par la dialyse et se fait au fur et à mesure que les sels (combinaisons alcalines de l'acide ajouté) et autres corps cristalloïdes passent dans le vase extérieur.

4° Lorsque le Saponuide obtenu est redissous dans une eau alcaline et précipité de nouveau par l'addition d'un acide minéral étendu, la précipitation est immédiate et se fait naturellement, comme celle de tout autre corps ; dans ce cas, l'état moléculaire a dû être modifié et semble différer de l'état primitif.

Il existe cependant un moyen de précipiter complètement les Saponoides de leur solution aqueuse. On l'acidifie très légèrement avec l'acide chlorhydrique et on y ajoute une petite quantité de solution aqueuse de tanin : il se fait un abondant précipité d'un tannate, augmentant après chaque addition de réactif et se rassemblant rapidement en masse compacte.

On peut ainsi déceler de très faibles traces de Saponoides. Malheureusement il m'a toujours été impossible de décomposer ce tannate afin de régénérer le Saponuide primitif, ce qui eût constitué un moyen simple d'analyse en même temps qu'une méthode de dosage de ces principes dans les plantes.

Analyse de la racine de Polygala de Virginie.

On fait comme d'habitude et successivement des extraits par l'éther de pétrole, l'alcool à 60° bouillant, l'eau et la soude étendue.

Extrait par l'éther de pétrole. — On obtient pour 1.000 grammes de racine un extrait pesant 52 grammes, qui, analysé a donné :

<i>Huile brute colorée, soluble dans l'alcool absolu froid.....</i>	17 gr.
<i>Huile brute colorée, insoluble dans l'alcool absolu froid.....</i>	31
<i>Essence volatile perdue pendant les manipulations et pertes.....</i>	4
	52 gr.

Après décolorations répétées au noir, ce qui a permis d'obtenir ces huiles sensiblement incolores ou peu colorées, on a :

<i>Huile soluble dans l'alcool absolu froid.....</i>	10 gr.
<i>Huile insoluble dans l'alcool absolu froid....</i>	19
<i>Essence volatile, matière colorante et pertes (par différence).....</i>	23
	52 gr.

Un essai fait sur une portion de l'extrait pétrolique m'ayant fait voir que la vapeur d'eau entraînait assez facilement l'essence volatile et odorante, j'ai pu obtenir une petite quantité de cette essence assez pure, en distillant directement de la racine de Polygala récente, avec de l'eau, dans un alambic servant en pharmacie à faire les eaux distillées aromatiques.

Le produit distillé laissait déposer des gouttelettes huileuses plus denses que l'eau, mais en petite quantité, j'ai alors et à

différentes reprises agité fortement le tout avec de l'éther éthylique, lequel m'a donné par évaporation à la trompe, une huile légèrement colorée, très odorante, dans la proportion de 2 grammes environ par kilog. de racine.

Extrait hydro-alcoolique. — 1.000 grammes de racine déjà épuisée par l'éther de pétrole donnent un extrait pesant 209 grammes.

Cet extrait est délayé, en évitant toute élévation de température, avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, de façon à faire une bouillie claire, qui est dialysée jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien dans le vase extérieur, puis jetée dans un grand verre à pied contenant de l'eau distillée ; il se fait un précipité qu'on sépare par le filtre. On concentre le liquide en consistance sirupeuse, on y ajoute de l'acide sulfurique ; quand il est refroidi, en évitant toute élévation de température, on dialyse à nouveau, on jette dans l'eau et l'on recueille le précipité ; on concentre à nouveau le liquide en répétant un grand nombre de fois les opérations précédentes, ce qui demande beaucoup de temps ; on arrive à avoir séparé l'extrait en un corps non dialysable insoluble dans l'eau et en sels dialysables solubles dans l'eau.

Le liquide du vase extérieur est saturé par le carbonate de baryte et filtré puis évaporé. On sépare ainsi l'extrait en deux parties : le précipité constitué par les saponoides, et un liquide contenant l'ensemble des corps dialysables.

Saponoïdes. — On les triture avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, on dialyse la bouillie pour enlever tout l'acide, on filtre, on sèche et l'on épuise par l'alcool absolu froid ; celui-ci dissout les saponoïdes purs séparés de la petite quantité d'alcali combinée ; la partie insoluble, au contraire, renferme encore assez d'alcali pour être insoluble dans ce véhicule froid. On la sèche et on la dialyse à nouveau, après l'avoir triturée avec de l'eau acidulée. Le résidu sec cède à l'alcool absolu froid une nouvelle quantité de saponoïdes purs.

En répétant suffisamment cette opération, qui a pour but de faire passer dans le vase extérieur du dialyseur, sous forme de sels de l'acide ajouté, les petites traces d'alcali rendant les

saponoïdes insolubles dans l'alcool absolu froid, on arrive à obtenir ces derniers à l'état de corps solubles dans ce véhicule.

L'éther éthylique anhydre sépare ces saponoides en deux parties inégales, la partie qui se dissout donne par évaporation de l'éther une substance visqueuse environ $\frac{6}{100}$.

La partie insoluble, de beaucoup la plus abondante puisqu'elle constitue $\frac{94}{100}$ du corps primitif, est constituée par un corps solide.

Liquide.— Concentré à l'état d'extrait sec, le liquide neutralisé provenant de la dialyse est épuisé par l'alcool à 95°, on obtient une partie soluble et une partie insoluble.

Partie soluble.— Elle donne par distillation de l'alcool des sucres réducteurs avec la matière colorante fixée.

Partie insoluble.— Elle est soluble dans l'alcool à 65° froid, laissant insoluble un assez faible résidu constitué en grande partie par des sels ayant fixé beaucoup de matière colorante ; en éliminant l'alcool, on obtient un corps coloré hygroscopique présentant les caractères d'un hydrate de carbone. On a donc :

A. Saponoides insolubles dans l'éther brut....	77 gr.
B. — soluble — —	5
C. Hydrate de carbone.....	48
D. Sucres réducteurs colorés.....	54
Insoluble dans l'alcool à 65°.....	16
Pertes	9
	209 gr.

Extrait aqueux. — Le résidu de l'épuisement par l'alcool, traité par l'eau distillée, donne :

<i>Extrait aqueux sec.....</i>	22 gr.
--------------------------------	--------

qui répond à l'analyse suivante :

<i>Matière gommeuse colorée.....</i>	12 gr.
<i>Sels.....</i>	8
<i>Pertes.....</i>	2
	22 gr.

Extrait par la soude étendue.— On a obtenu en précipitant cet extrait par un léger excès d'acide azotique :

Albuminoïdes colorés..... 36 gr.

***Etude des principes immédiats retirés de la racine
de Polygala de Virginie.***

Huile soluble dans l'alcool absolu froid. — Traitée par le noir animal ; elle devient peu colorée, mais présente encore une teinte rouge très pâle.

Caractères : Densité à + 15° 0,893.
Indice d'iode 83 à 82.
Indice de HEHNER 91,30.

Huile insoluble dans l'alcool absolu. — Elle est presque incolore avec une légère teinte jaune pâle.

Caractères : Densité à + 15° 0,882.
Indice d'Iode 102,87.
Indice de HEHNER 93,20.

Huile essentielle. — Liquide plus dense que l'eau, légèrement coloré, soluble dans l'alcool absolu, l'éther et les corps gras. D'une odeur très persistante, rappelant à la fois le salicylate de méthyle et le Polygala.

Chauffée au bain-marie d'huile, dans un petit tube de verre recourbé, faisant office de cornue, l'essence de Polygala est restée immobile jusqu'à + 200; au-dessus, quelques bulles se sont dégagées, mais la distillation n'a paru réellement commencer qu'à + 210°. On a continué à chauffer en recueillant ce qui passait jusqu'à + 222°, température à laquelle la distillation a paru se ralentir (liquide n° 1). On a alors changé le récepteur et chauffé à nouveau en recueillant ce qui passait jusqu'à + 240°, température à laquelle le liquide a manifesté un commencement d'altération (liquide n° 2). Il est resté dans la petite cornue un corps fortement coloré en rouge, soluble dans l'alcool absolu, qui n'a pu être caractérisé.

Liquide n° 1. — Odeur assez désagréable ne rappelant en rien l'odeur primitive ; le liquide fut dissous dans l'alcool, saponifié par la potasse ; l'alcool enlevé, le résidu repris par l'eau et décomposé par l'acide sulfurique, on a obtenu un liquide trouble sur lequel nageaient des gouttelettes huileuses. Celles-ci, enlevées mécaniquement et dissoutes à l'aide de quelques gouttes d'ammoniaque, ont donné, par évaporation du liquide dans le vide, des cristaux déliquescents très nets de *valérianate d'ammoniaque*, tandis que le liquide duquel avaient été enlevées les gouttelettes huileuses, épuisé par l'éther, fournissait par évaporation de ce véhicule d'abondants cristaux d'*acide salicylique*.

Liquide n° 2. — Vague odeur de salicylate de méthyle. Le liquide traité comme le précédent a donné les mêmes résultats, avec cette différence que la quantité d'acide valérianique était plus faible et celle d'acide salicylique plus grande.

Les alcools n'ont pu être caractérisés ; il se dégagait pendant la saponification et pendant toute sa durée une odeur de fruits, rappelant beaucoup celle de la Badiane.

Ces expériences confirment les résultats obtenus par M. L. REUTER (1). Il est donc certain que l'essence de polygala de Virginie renferme un éther salicylique et un éther valérianique, en faisant toutefois des réserves sur la nature des radicaux alcooliques et la présence d'autres corps pouvant y exister en même temps.

A. — Sapoноіde insoluble dans l'éther.

ACIDE SÉNÉGIQUE

Les précipités réunis des Sapoноіdes sont épuisés par l'éther puis mis à digérer avec un peu de noir et une quantité d'alcool absolu froid, légèrement insuffisante pour tout dissoudre ; le liquide filtré est exposé à 0° pendant quelques jours ; on filtre à nouveau, si la liqueur est devenue trouble et on obtient, en distillant l'alcool, un corps complètement insoluble dans l'eau *même bouillante*.

(1) Répertoire de Pharmacie, 3^e Série, Tome I, n° 11, p. 509.

L'acide sénégique est rouge vif, très soluble dans l'alcool absolu froid et dans les solutions alcalines aqueuses, complètement insoluble dans l'éther et dans l'eau, ne donnant pas de cendres à la calcination.

Les sénégates alcalins sont solubles dans l'eau, dissociables, insolubles dans l'alcool absolu et l'éther.

Les sénégates de chaux, de baryte, de magnésie, de zinc, de mercure, de plomb sont insolubles, mais dissociables.

L'acide sénégique se combine au tanin ; son tannate est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Les sénégates insolubles dans l'eau se préparent par double décomposition avec le sénégate d'ammoniaque et ce dernier en faisant passer jusqu'à refus, un courant de gaz ammoniac sec, dans une solution d'acide sénégique dans l'alcool absolu, et évaporant à siccité, dans le vide sulfurique.

Un sénégate de baryte renfermait : 19 ⁰/₀ de BaO.

Hydrolyse :

<i>Acide sénégique</i>	10 gr.
<i>Acide sulfurique</i>	10
<i>Alcool à 95° Q. S. pour faire</i>	200 cc.

On porte pendant 12 heures à l'ébullition dans un appareil à reflux. L'alcool, évaporé à la trompe et le liquide repris par 200 cc. d'eau distillé, il s'est fait un abondant précipité qui, lavé et séché, pesait. 5 gr. 40.

Le liquide filtré, réuni aux eaux de lavage, a été saturé par le carbonate de baryte, filtré, évaporé en sirop épais, repris par l'alcool à 95°, avec un peu de noir et évaporé à siccité dans le vide. On a ainsi obtenu une masse amorphe, à peine colorée, pesant 4 gr. 52, présentant tous les caractères d'un sucre réducteur.

10 gr. d'acide sénégique fournissent donc 4 gr. 52 de sucre, soit, en chiffres ronds, 45 ⁰/₀.

L'autre produit de dédoublement, l'acide *Sénégénique*, jouit de propriétés acides nettes; il est insoluble dans l'éther éthylique, soluble dans l'alcool absolu, coloré, et forme des sels analogues aux sénégates.

B. — Saponnoïde soluble dans l'éther.

ACIDE SÉNÉGÉTIQUE.

Masse molle, rouge, ne durcissant jamais, soluble dans l'alcool absolu, l'éther éthylique. l'acide acétique cristallisable, soluble dans les solutions alcalines.

Les sénégétates alcalins sont solubles dans l'eau et l'alcool absolu, insolubles dans l'éther.

Les sénégétates de plomb et de baryte sont insolubles dans l'alcool et dans l'eau. Toutes ces combinaisons sont éminemment dissociables.

Un sénégétate de baryte renfermait 12 gr. 689 de BaO.

Le tanin se combine à l'acide sénégétique pour donner un précipité.

L'hydrolyse faite, de la même façon que pour le corps précédent, n'a pas donné de sucre et le corps n'a pas paru être modifié.

D. — Hydrate de Carbone.

Corps amorphe, extrêmement *hygroscopique*, qu'on n'arrive à décolorer complètement qu'avec de grandes pertes de substance, insoluble dans l'éther et l'alcool à 95°, soluble dans l'alcool à 65°, très soluble dans l'eau, d'une saveur légèrement sucrée, agréable et sans arrière goût.

Il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique à froid, mais la réduit facilement et nettement à l'ébullition.

Il ne précipite ni le tanin, ni la baryte, mais abondamment par l'acétate basique de plomb ; il est dextrogyre, plusieurs essais m'ont donné comme moyenne :

$$\alpha_D = + 20^{\circ}50.$$

Après hydrolyse, le pouvoir rotatoire est resté dextrogyre.

Ce corps paraît être un polyglucoside.

C. — Sucres réducteurs.

En reprenant les sucres réducteurs colorés par l'alcool à 96°, faisant bouillir avec du noir jusqu'à décoloration de la liqueur, filtrant, retirant l'alcool par distillation et évaporant à sec. dans le vide, en présence de l'acide sulfurique ; on obtient une masse amorphe, sensiblement blanche.

La solution aqueuse dévie à droite la lumière polarisée.

E. — Matière gommeuse de l'extrait aqueux.

En dissolvant à chaud ce corps dans l'eau renfermant 10 à 15 $\frac{0}{10}$ d'alcool — ce qui facilite beaucoup la filtration, — décolorant au noir et évaporant lentement le liquide à siccité, on obtient des lamelles blanches, minces, translucides, se détachant d'elles-mêmes des parois de la capsule.

Complètement insoluble dans l'alcool, il se dissout lentement dans l'eau ; il précipite abondamment par le baryte et l'acétate basique de plomb ; ces précipités sont extrêmement gélatineux, le second surtout ; on peut immédiatement renverser le vase, dans lequel il a pris naissance, sans qu'aucune goutte de liquide ne s'écoule ; il possède un pouvoir rotatoire dextrogyre élevé.

$$\alpha_D = + 166^\circ.$$

Il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique à l'ébullition. Ce sont là des caractères bien différents de l'hydrate de carbone obtenu en partant de l'extrait alcoolique.

Après hydrolyse, le liquide reste clair, réduit nettement à l'ébullition la liqueur cupro-potassique et le liquide dévie toujours à droite la lumière polarisée.

On a, en résumé, les tableaux qui suivent :

PRINCIPES IMMÉDIATS EXTRATIFS.

Pour 1.000 gr. de racine de Polygala de Virginie.

<i>Huile soluble dans l'alcool absolu</i>	17 gr.
— <i>insoluble</i> —	31
<i>Essences et pertes</i>	4
<i>Acide sénégique</i>	77
— <i>sénégétique</i>	5
<i>Sucres réducteurs</i>	54
<i>Hydrate de carbone</i>	48
<i>Insolubles dans l'alcool à 65° (Sels, matière colorante)</i>	16
<i>Matière gommeuse dextrogyre</i>	12
<i>Albuminoïdes</i>	36
<i>Cendres (sels solubles)</i>	8
<i>Pertes</i>	11
	319

PRINCIPES IMMÉDIATS PURIFIÉS.

Pour 1.000 gr. de racine de Polygala de Virginie.

<i>Huile soluble dans l'alcool absolu</i>	10 gr.
— <i>insoluble</i> —	19
<i>Essence volatile</i>	2
<i>Acide sénégique</i>	55
— <i>sénégétique</i>	4
<i>Sucres réducteurs (calculés en glucose)</i>	33
<i>Hydrate de carbone</i>	27
<i>Matière gommeuse dextrogyre</i>	6
<i>Cendres (sels solubles)</i>	17
Par différence : <i>Albuminoïdes, Matière colorante, Pertes</i>	146
	319

Au lieu de faire une analyse complète de la racine de *Polygala Senega*, si l'on voulait en extraire seulement l'acide sénégique, qu'il est permis de considérer comme le principe actif de la racine, voici comment on pourrait le faire assez rapidement :

L'extrait hydro-alcoolique privé de matières grasses est dissous dans l'eau ; dans le liquide trouble, on ajoute un léger excès d'eau de baryte, le précipité lavé à l'eau de baryte, jusqu'à ce qu'il ne lui cède plus rien, est — sans s'occuper de l'excès de cette dernière — décomposé à froid, par un mélange d'acide sulfurique et d'alcool à 95°; le liquide filtré est étalé sur de grands plats, ou évaporé, si on peut le faire dans le vide, jusqu'à ce que l'alcool soit presque totalement enlevé, on fait digérer à plusieurs reprises le résidu avec de l'eau distillée, pour enlever l'excès d'acide sulfurique, on sèche et l'on épuise par l'éther qui enlève l'acide sénégétique; le résidu dissous dans l'alcool absolu froid donne l'acide sénégique par évaporation de l'alcool.

Au lieu de décomposer le précipité barytique par l'alcool, on peut également le faire par l'eau; dans ce cas, on lave à l'eau distillée pour enlever l'excès d'acide sulfurique, on sèche et l'on épuise par l'alcool à 95° bouillant.

Des eaux-mères, desquelles s'est séparé le précipité de sénégate de baryte, on peut, après avoir enlevé l'excès de baryte par un courant prolongé d'acide carbonique, retirer l'hydrate de carbone.

GRAINES DE MARRONS D'INDE.

(*Æsculus Hippocastanum* L.).

En traitant les semences de Marrons d'Inde, entièrement privées de leur testa (1), de la même façon que nous avons traité la racine de Polygala, on voit que ces semences sont également exemptes de Saponine.

Bien au contraire, elles renferment, entre autres corps, une substance insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu, dont les combinaisons alcalines. préexistantes dans la graine, constituent, suivant leur degré de pureté ou de mélange avec d'autres corps, soit la Saponine de FRÉMY, soit l'aphrodes-cine, l'argyrescine ou l'acide escinique de ROCHLEDER.

De plus on trouve dans ces graines un hydrate de carbone qui semble jusqu'alors inconnu.

Extrait pétrolique. — Il donne une huile épaisse, colorée en vert, si l'on a opéré à l'abri de l'air et de la lumière, mais se colorant assez rapidement en jaune pendant les manipulations nécessaires à sa purification.

1.000 gr. de semences ont donné 66 gr. de cette huile.

Extrait hydroalcoolique. — Le rendement de la plante est de :

Poids sec pour 1.000 gr. de semences..... 212 gr.

On dissout l'extrait dans l'eau. Dans le liquide trouble, on ajoute un léger excès d'eau de baryte, on filtre après 24 heures. On lave le précipité à l'eau contenant de la baryte, jusqu'à ce que leseaux de lavage ne réduisent plus à l'ébullition la liqueur cupro-potassique ; puis sans s'occuper de l'excès de baryte que

(1) Cette opération est nécessitée par la présence, dans le tégument d'un tanin dont la présence viendrait profondément gêner les opérations et fausser les résultats obtenus.

contient le précipité, on le décompose par l'acide sulfurique très étendu d'eau, en en mettant le moins d'excès possible ; on filtre, on lave pour enlever l'acide ajouté en trop ; on sèche et l'on épuise par l'alcool à 95° bouillant.

On obtient ainsi une solution concentrée d'un corps qu'on purifie en enlevant l'alcool, en le reprenant par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, le dialysant jusqu'à disparition d'acide, filtrant, séchant et le dissolvant dans l'alcool absolu froid, on obtient par évaporation spontanée ce corps, que j'appelle **acide Esculique**.

Les eaux-mères desquelles a été séparé le précipité barytique sont soumises à un courant d'acide carbonique, qui précipite l'excès de baryte, filtrées et évaporées à siccité. On reprend l'extrait obtenu par l'alcool à 95°, qui dissout les sucres et laisse indissous l'hydrate de carbone.

Pour obtenir ce dernier, on reprend la partie non dissoute par l'alcool à 65° qui laisse une petite quantité de corps composée surtout de sels et de matière colorante fixée sur eux et on précipite la solution alcoolique par plusieurs volumes d'alcool absolu.

On a donc en résumé comme principes extractifs :

<i>Acide esculique</i>	32 gr.
<i>Hydrate de carbone</i>	108
<i>Sucres</i>	52
<i>Insolubles dans l'alcool à 65°</i>	14
<i>Pertes</i>	6
	212 gr.

Extrait aqueux. — On a obtenu :

<i>Matière gommeuse colorée</i>	12 gr.
<i>Sels colorés et pertes</i>	12
	24 gr.

Extrait par la soude diluée. — Les liquides réunis et saturés par un léger excès d'acide azotique ont donné :

<i>Albuminoïdes colorées</i>	12 gr.
------------------------------------	--------

*Etude des principes immédiats retirés des semences
de Marrons d'Inde.*

Huile de Marrons d'Inde. — Pour purifier cette huile, on la dissout dans l'alcool absolu bouillant et l'on ajoute du noir jusqu'à décoloration du liquide ; on obtient par distillation de l'alcool et dessiccation dans le vide sulfurique, une huile très limpide d'une belle couleur jaune pâle offrant l'apparence des huiles ordinaires. Caractéristiques :

Densité à + 15°.....	0,925
Indice de HEHNER...	93,30
Indice d'Iode	97 à 98

ACIDE ESCULIQUE.

Dialysé suffisamment avec un acide étendu pour qu'il ne renferme plus de traces d'alcali combiné et par conséquent *ne donne plus de cendres à la calcination*, il est repris par l'alcool absolu froid ; par évaporation lente du solvant, on l'obtient en paillettes brillantes, d'aspect cristallin, mais ne possédant aucune forme géométrique.

Il est complètement insoluble dans l'eau et l'éther, soluble dans les solutions aqueuses alcalines, d'où il précipite à nouveau par addition d'un acide.

Il est sensiblement incolore, gardant seulement une légère teinte jaune clair.

Sa solution aqueuse à l'aide d'un alcali est précipitée par le tanin ; en acidifiant très légèrement la liqueur, il se fait de nouveau un abondant précipité de *tannate d'acide esculique* insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Cette réaction est très sensible et permet de déceler de très petites quantités de corps, mais de même que pour l'acide sénéguistique, il m'a été impossible de décomposer ce tannate pour en retirer l'acide.

Les esculates alcalins sont jaune pâle, amorphes, solubles

dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu et l'éther; ils jouissent des propriétés aphrogènes et émulsives des saponines.

Les esculates de chaux, de baryte, de magnésie, de plomb sont insolubles. Tous ces corps sont dissociables.

Un esculate de baryte renfermait 4,68 % de BaO.

Ce corps qui paraît être, au point de vue thérapeutique, le seul principe actif des semences de Marrons d'Inde privées de leur testa, ne dérive pas de la Saponine proprement dite comme le pensait FRÉMY, pas plus que de l'Aphrodescine, comme le soutenait ROCHLEDER, mais au contraire est leur générateur.

ROCHLEDER avait trouvé dans les Marrons d'Inde différents corps, qu'il considérait comme distincts: l'aphrodescine, l'argyrescine et l'acide escinique. Or tous ces corps dérivent de l'acide *esculique*, ne différant l'un de l'autre, que par la plus ou moins grande quantité d'alcali qu'ils contiennent et rend variable leur solubilité dans l'eau et l'alcool.

Ces corps pouvaient en outre être souillés d'autres produits tels que les hydrates de Carbone, le tanin du testa et amener, par ce fait même, une certaine confusion entre tous les principes isolés de la graine de Marronnier.

Les recherches microchimiques de A. GORIS (1) ont fait voir, que le principe tannique de la graine réside seulement dans le testa; les cotylédons n'en contiennent pas. Il y a donc une grande différence, entre les produits obtenus, suivant qu'on opère sur la graine entière ou seulement sur les cotylédons, après avoir eu bien soin d'enlever complètement les replis du tégument compris dans les interstices des cotylédons et de la radicule, de façon que la farine obtenue par la pulvérisation, soit parfaitement blanche, sans aucune trace de péricarpe.

Dans le premier cas, le tanin, contenu en quantité notable dans ce péricarpe, se combine pendant les manipulations, avec une partie du principe actif, en donnant un tannate très stable, lequel se trouve dans les produits obtenus, mélangé avec l'excès de principe non combiné. Or ces deux corps jouissent de

(1) A. GORIS. — Recherches microchimiques sur quelques glucosides et quelques tanins végétaux. *Th. Doct. Sc.*, Paris, 1903, p. 52.

propriétés apparentes analogues (insolubilité dans l'eau légèrement acidulée, solubilité dans l'alcool et dans les liqueurs alcalines, desquelles la saturation par un acide minéral les précipite intacts) ; mais au point de vue chimique, ce sont deux corps bien différents. La solution hydro-alcoolique du tannate, traitée par une goutte de solution d'acétate ferrique, donne un précipité bleu-noir ; celle du principe actif traitée de même donne un léger trouble, se résolvant après quelques heures, en un précipité jaune, paraissant être une combinaison du corps avec le fer.

Avec la graine privée de son testa, on obtient uniquement le principe actif et ses combinaisons alcalines, sans traces de tannate.

Il est possible, comme le pense le docteur ARTAULT DE VEVEY (2), que cette combinaison de glucoside avec le tannin, soit le principe médicamenteux. Je ferai seulement observer que cette combinaison ne préexiste pas dans la graine, mais prend naissance au moment où les deux générateurs ont été mis en contact dans les liquides d'extraction ; d'ailleurs l'expérience suivante le fait voir :

On prend quelques graines, on les fend en deux, on les fait sécher et avec un instrument *ad hoc*, on les sépare en deux parties, d'un côté la chair blanche des cotylédons, de l'autre les enveloppes du tégument. On fait séparément un extrait aqueux de chaque partie. On s'assure que l'extrait des cotylédons ne contient pas de tannin, tandis que l'extrait des téguments en renferme. On mélange les solutions d'extraits rendues, au préalable, limpides par la filtration ; il se fait un trouble, puis un précipité, qui devient abondant si l'on acidifie très légèrement le liquide avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu, on filtre, lave et redissout dans l'alcool ; on obtient, après évaporation de ce véhicule, des paillettes jaunes de tannate d'acide esculique, analogues à celles que l'on obtient par la combinaison de l'acide esculique et du tanin.

(2) *Bulletin des Sciences pharmacologiques*, 1908, T. XV, n° 12, p. 696 et suivantes.

Hydrolyse :

<i>Acide esculique</i>	10 gr.
<i>Acide sulfurique</i>	10
<i>Alcool à 95° Q. S.</i> pour faire.....	200 cc.

Après 12 heures d'ébullition dans un appareil à reflux, le liquide resté limpide et presque incolore est évaporé à la trompe et repris par l'eau distillée ; il se fait un abondant précipité et le liquide filtré est nettement réducteur.

Liquide. — On enlève l'acide sulfurique par le carbonate de baryte ; on reprend, — après avoir évaporé à siccité — par l'alcool à 95° et le noir et l'on obtient par distillation de l'alcool et évaporation dans le vide une masse blanche pesant 2 gr. 80, dont la solution est dextrogyre.

L'acide esculique donne donc à l'hydrolyse :

28 % de sucre réducteur.

(b) *Précipité.* — Masse amorphe, jaune très pâle, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu, formant avec les alcalis des combinaisons solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu et l'éther, jouissant de propriétés acide. On pourrait l'appeler : **acide esculigénique**.

Il donne des sels insolubles avec la baryte, la chaux, le plomb, etc.

Un esculigénate de baryte renfermait :

4,37 % de BaO.

Hydrate de carbone.

Corps amorphe, mou, très difficile à décolorer complètement ; il conserve toujours une teinte légère, permettant toutefois l'examen optique, extrêmement hygroscopique (on ne peut le conserver solide que sous l'alcool absolu), soluble dans l'alcool à 65°, insoluble dans l'alcool plus concentré et dans l'éther ; d'une saveur sucrée, agréable et sans arrière-gout ; il n'est précipité ni par le baryte, ni par le tanin.

Son pouvoir réducteur est considérable, il *réduit à froid la liqueur cupro-potassique*, la réduction commence de suite et est complète après quelques heures.

Il donne, avec l'acétate basique de plomb, un précipité soluble dans un

excès de réactif et la liqueur laisse voir après quelque temps un dépôt noir de sous-oxyde de plomb.

Il ne donne pas d'acide mucique par oxydation ménagée.

Son pouvoir rotatoire est dextrogyre et n'a pu être pris exactement à cause de son extrême hygroscopicité.

Ce corps paraît être un polyglucoside. C'est à lui qu'est due, pour la plus grande part, la saveur sucrée des Marrons d'Inde.

Son étude mériterait d'être poursuivie.

Sucres réducteurs.

Repris par l'alcool bouillant à 96° additionné de noir animal, jusqu'à décoloration du liquide, ils se présentent, après l'enlèvement du véhicule, sous la forme d'une masse amorphe légèrement teintée de jaune, réduisant à l'ébullition la liqueur cupro-potassique et déviant à gauche la lumière polarisée.

Matière gommeuse de l'extract aqueux.

Insoluble dans l'alcool à 65°, soluble dans l'alcool à 30°. Dextrogyre précipite l'acétate basique de plomb, ne réduit pas la liqueur cupro-potassique à l'ébullition, mais la réduit nettement après hydrolyse.

Les deux tableaux qui suivent résument l'analyse des graines de Marrons d'Inde.

PRINCIPES IMMÉDIATS EXTRACTIFS.

Pour 1.000 grammes de semences de Marrons d'Inde privées de leur testa.

<i>Huile</i>	66 gr.
<i>Acide esculique</i>	32
<i>Hydrate de carbone</i>	108
<i>Sucres réducteurs</i>	52
<i>Insolubles dans l'alcool à 65° (Cendres,</i> <i>matière colorante, etc... et pertes</i>	26
<i>Matière gommeuse dextrogyre</i>	12
<i>Albuminoïdes</i>	11
	307 gr.

PRINCIPES IMMÉDIATS PURIFIÉS.

Pour 1.000 grammes de semences de Marrons d'Inde, sans testa

<i>Huile</i>	54 gr.
<i>Acide esculique</i>	24
<i>Hydrate de carbone</i>	51
<i>Sucres réducteurs (calculés en glucose)</i> ..	28
<i>Cendres (sels solubles)</i>	17
<i>Matière gommeuse dextrogyre</i> ,.....	12
(Par différence), <i>Albuminoïdes, matière</i> <i>colorante et pertes</i>	121
	307 gr.

FRUITS DE SAPINDUS

(*Sapindus Mukurossi* Trabut).

J'ai d'abord essayé si une partie quelconque du fruit contenait un tanin précipitant en noir l'acétate ferrique, ce tanin pouvant entraîner une partie des saponoides ; je n'en ai pas trouvé ; puis voyant la facilité avec laquelle on pouvait séparer la graine de la coque, j'ai fait cette séparation. Un kilogramme de fruits bien secs m'ont donné 360 grammes de graines et 640 grammes de coques.

J'ai étudié séparément ces deux parties.

Graines de Sapindus.

360 grammes, écrasées au moulin en poudre grossière, ont été épuisées par l'éther de pétrole rectifié ; on a obtenu du premier coup et sans aucune autre opération, une huile limpide d'une belle couleur jaune d'or, dont le poids était de 35 grammes.

On a préparé ensuite un extrait hydro-alcoolique par l'alcool à 60° bouillant ; l'épuisement a été très long, on a retiré complètement l'alcool par distillation et dans le liquide refroidi on a versé un léger excès d'eau de baryte, on a ainsi obtenu un précipité et un liquide.

Précipité. — On l'a lavé avec de l'eau renfermant un peu de baryte et décomposé par l'acide sulfurique étendu. Le liquide aqueux débarrassé de l'excès de l'acide sulfurique par le carbonate de baryte n'a donné qu'un résidu insignifiant composé de sels et de matière colorante, tandis que la partie restée sur le filtre, séchée et épuisée par l'alcool à 95° bouillant, a donné un liquide coloré en vert intense. Par distillation de l'alcool, on obtient un extrait amorphe d'un beau vert, soluble dans l'éther, présentant les apparences de la chlorophylle, du poids de 3 grammes, n'ayant aucune des propriétés des Saponoides.

C'est peut-être uniquement de la chlorophylle, mais je ne puis l'affirmer, ne l'ayant pas étudié davantage.

Liquide.— L'excès de baryte a été enlevé par l'acide carbonique et le liquide évaporé à siccité. L'extrait obtenu a été séparé en deux parties distinctes par l'acétate basique de plomb (1). L'une précipite par ce réactif, l'autre reste en solution.

Le précipité décomposé par l'acide sulfurique présentait les propriétés d'un hydrate de carbone, ne décomposant pas la liqueur cupro-potassique à l'ébullition, mais la réduisant abondamment après hydrolyse, tandis que le liquide, débarrassé de l'excès de plomb par le carbonate de soude, présentait tous les caractères d'un sucre réducteur.

Dans le liquide primitif, comme dans le précipité, il n'existait ni Saponine ni Saponoides.

Extrait aqueux.— La partie épuisée par l'alcool le fut ensuite par l'eau et a donné un extrait renfermant une matière gommeuse colorée et des sels du poids total de 17 gr.

Enfin la partie ne cédant plus rien à l'eau a été traitée par la soude étendue ; on a obtenu un liquide d'une coloration rouge vif, intense et abondante, qui, sursaturé par l'acide azotique, a donné :

Albuminoïdes colorés 13 gr.

Coques de sapindus.

640 gr. pulvérisés et épuisés par l'éther de pétrole n'ont donné qu'une très petite quantité d'une huile très épaisse, demi-solide, du poids de 1 gr. 50.

L'épuisement par l'alcool bouillant (alcool à 65°) s'est fait très facilement et a donné un liquide très chargé en matières solides ; après avoir distillé l'alcool, on a traité par la baryte et obtenu un précipité et un liquide.

Précipité.— Lavé et décomposé par l'acide sulfurique, il n'a presque rien cédé à l'eau, tandis que séché il a donné avec l'alcool à 95° bouillant un liquide fortement coloré dont l'éva-

(1) Il est important d'éviter tout excès de réactif, car le précipité se redissout très facilement dans l'acétate basique de plomb.

poration a laissé un corps rouge foncé présentant les caractères d'un saponöide et pesant brut 7 gr.

Je l'appellerai : **acide sapindétique**.

Liquide. — La baryte a été enlevée par l'acide carbonique, le bicarbonate de baryte décomposé par l'ébullition et le liquide refroidi et filtré, traité par *un excès* (1) d'acétate basique de plomb.

Le précipité, qui peut mettre plusieurs jours à se faire complètement, est lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage — qu'on a soin de réunir au nouveau liquide obtenu — ne réduisent plus à l'ébullition la liqueur cupro-potassique. Ce précipité est séché en partie à l'aide de papier sans colle : *précipité n° 1*.

Les liquides réunis sont traités par l'ammoniaque; on obtient ainsi un nouveau précipité volumineux qu'on lave et qu'on sèche : *précipité n° 2*.

Précipité n° 1. — On le décompose par l'acide sulfurique étendu avec de l'alcool à 83°, le liquide très coloré, réuni aux liquides alcooliques de lavage, est étendu sur de grands plats, afin d'obtenir une grande surface d'évaporation et abandonné à l'air libre, sans chauffer; au fur et à mesure que l'alcool s'évapore, on voit une masse blanche se déposer sur les parois et quand l'évaporation a été complète, on obtient comme résidu une masse spongieuse; on la dépose sur un filtre et l'on laisse le liquide s'écouler, puis on la lave avec de petites quantités d'eau, jusqu'à disparition complète de l'acide sulfurique.

Cette substance desséchée, insoluble dans l'eau soluble, dans l'alcool absolu, constitue un second saponöide des coques de sapindus.

Je l'appellerai : **acide sapindique**.

Le liquide duquel il s'est séparé est fortement coloré, on y ajoute les eaux de lavages; on traite par le carbonate de baryte, pour enlever l'acide sulfurique et évapore à siccité; j'y ai trouvé une notable quantité d'hydrate de carbone coloré, le même que celui qu'on rencontrera dans le *précipité n° 2*.

(1) Je dis un excès afin de redissoudre la combinaison plombique de l'hydrate de carbone, dont il a été parlé et de la séparer ainsi du précipité qu'on va étudier.

L'explication en est simple : sa combinaison plombique étant soluble dans un excès d'acétate basique de plomb s'est scindée en deux parts, l'une s'est dissoute, et passe dans le *précipité* n° 2 ; l'autre reste insoluble, l'excès de réactif étant insuffisant pour la dissoudre entièrement.

Précipité n° 2. — On le décompose par l'acide sulfurique étendu d'eau, on filtre, on lave, on enlève l'excès d'acide sulfurique par le carbonate de baryte et l'on concentre.

Ce liquide est séparé en deux parties, l'une précipitant l'acétate basique de plomb, l'autre ne le précipitant pas.

La première est une combinaison plombique de l'hydrate de carbone, dont il a été parlé, qu'on décompose par l'acide sulfurique étendu ; l'autre débarrassée du plomb par le carbonate de soude donne une solution de sucres réducteurs.

Extrait aqueux. — L'épuisement par l'eau des coques traitées par l'alcool a donné un extrait sec pesant 37 gr.

Il renfermait, en plus des sels et de la matière colorante, une matière gommeuse paraissant identique à celle retirée de l'extrait aqueux des graines.

Enfin la partie ne cédant plus rien à l'eau traitée par la soude étendue a donné un liquide coloré en rouge intense, duquel l'acide azotique a précipité :

Albuminoïdes colorés 9 gr.

On a ainsi, en résumé, trouvé dans les fruits de *Sapindus* de l'huile, deux saponoides, un hydrate de carbone, des sucres réducteurs, une matière gommeuse et des matières albuminoïdes ; mais pas de Saponine vraie.

Etude des principes immédiats extraits des fruits de Sapindus.

A. — Acide sapindétique.

Corps amorphe, d'un rouge vif, insoluble dans l'eau et l'éther, soluble dans l'alcool absolu, l'éther acétique, dans les solutions

aqueuses alcalines, desquelles, la saturation par un acide minéral, le précipite.

Les sapindétates alcalins sont rouge-brun, très colorés, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu et l'éther ; les sapindétates de baryte et de plomb sont insolubles.

L'acide sapindétique se combine au tanin et forme un tannate insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, il est soluble dans l'acide acétique cristallisable; une addition d'eau le précipite sous forme d'émulsion stable et persistante

Les combinaisons alcalines de l'acide sapindétique sont émulsives et aphrogènes.

B. — Acide sapindique.

On le purifie par dissolution à froid dans l'alcool absolu, additionné d'un peu de noir animal et en précipitant le liquide filtré par un excès d'éther éthylique.

Corps amorphe paraissant blanc quand il est pulvérisé, mais cette blancheur n'est qu'apparente. Sa solution alcoolique est toujours colorée en jaune, on ne peut l'obtenir incolore ; insoluble dans l'eau, il forme toutefois, quand on le triture avec elle une pseudo-solution épaisse, trouble, persistante; filtrant très difficilement, cette solution, évaporée lentement au bain-marie, laisse le corps se séparer sous forme de pellicules qu'on peut enlever mécaniquement. Le tanin ne modifie pas cette pseudo-dissolution et n'y forme pas de précipité.

Sa solution dans l'alcool absolu se trouble dès qu'on y ajoute une trace d'alcali caustique en dissolution dans l'alcool absolu. Si la quantité d'alcali est suffisante, le précipité finit par renfermer tout l'acide sapindique à l'état de sapindate; celui-ci, lavé à l'alcool pour enlever l'excès d'alcali se présente sous l'apparence d'un corps d'un jaune très pâle, soluble dans l'eau, émulsif, aphrogène.

Si l'on ajoute à la solution aqueuse de ce sapindate un acide minéral étendu, on voit apparaître un précipité gélatineux qui disparaît par la moindre agitation; le liquide se trouble, s'épaissit, mais le précipité n'apparaît plus et reste en suspension dans le liquide; en portant à l'ébullition quelques instants, il se

fait un énorme précipité cailleboté, qui n'est plus l'acide sapindique, mais un de ses produits de dédoublement par hydrolyse, comme le fait voir la présence d'un sucre réducteur dans le liquide filtré.

Les sapindates alcalins et celui de baryte sont solubles dans l'eau, celui de plomb est insoluble.

Hydrolyse :

Acide sapindique	10 gr.
Acide sulfurique.....	10 gr.
Alcool rectifié à 95°, Q.S pour	200 cc.

ont été portés à l'ébullition, pendant six heures, dans un appareil à reflux. L'alcool évaporé à la trompe, on ajoutede l'eau, il se fait un abondant précipité gélatineux, et le liquide filtré réduit très nettement la liqueur cupro-potassique.

La partie insoluble séchée pesait 7 gr. 40 (acide sapindigénique). C'est un corps blanc, très soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther éthylique. Si on sature sa solution dans l'alcool absolu par la potasse ou la soude caustique, il se fait un abondant précipité soluble dans l'eau, qu'un acide minéral décompose en régénérant l'acide sapindigénique.

Le sel de baryte est *insoluble dans l'eau, ce qui le distingue du sapindate de baryte* qui est soluble ; le sel de plomb est insoluble.

Un sapindigénate de baryte renfermait : 8 gr. 55 $\frac{0}{100}$ de BaO.

L'acide sapindique donne donc par hydrolyse : 74 $\frac{0}{100}$ d'acide sapindigénique.

L'acide sapindique examiné en solution à $\frac{4}{100}$ dans l'alcool absolu est sans action sur la lumière polarisée.

Il est coloré par l'acide sulfurique concentré à froid en rouge groseilles.

C. — Matière gommeuse de l'extrait aqueux.

Dissoute dans l'eau contenant 10 à 15 $\frac{0}{100}$ d'alcool — pour faciliter la filtration — et décolorée au noir, elle se présente après évaporation lente du liquide, sous forme de lamelles blanches, translucides, rétractées.

Elle est dextrogyre, ne réduit pas la liqueur cupro-potassique à l'ébul-

lition, mais la réduit abondamment après hydrolyse, laquelle se fait sans aucun trouble dans le liquide.

Elle donne avec l'acétate ferrique un précipité jaune sale et avec l'acétate de cuivre un précipité vert sale ; ces deux précipités sont extrêmement gélatineux.

D. — Hydrate de carbone.

Corps amorphe, soluble dans l'eau et l'alcool aqueux, insoluble dans l'alcool absolu, difficile à décolorer complètement, il n'est pas précipité par le baryte, mais il l'est par l'acétate basique de plomb et se redissout dans un excès de réactif ; il ne réduit pas à l'ébullition la liqueur cupropotassique, avec laquelle il donne à froid un précipité brun paraissant être une combinaison cuivrique ; il la réduit abondamment après hydrolyse.

PRINCIPES IMMÉDIATS PURIFIÉS.

Pour 1.000 gr. fruits de *Sapindus* (secs).

	Graine 360 gr.	Coque 640 gr.	Fruit entier. 1.000 gr.
<i>Huile fixe</i>	35	2	37
<i>Matière verte</i> (Chlorophylle ?).	3	0	3
<i>Acide sapindique</i>	0	45	45
— <i>sapindétique</i>	0	14	18
<i>Hydrate de carbone</i>	7	52	59
<i>Sucres réducteurs</i> (calculés en glucose).....	2	26	28
<i>Cendres</i> (sels solubles).....	7	22	29
Par différence : <i>Matières albu-</i> <i>minoides, Matière colorante,</i> <i>Pertes</i>	35	221	256
	89	382	471

Principes immédiats extractifs de 1.000 gr. de Fruits de Sapindus secs.

	GRAINES 360 gr.	COQUES 640 gr.	FRUITS ENTIERS 1.000 gr.
<i>Extrait par l'Ether de Pérole (Huile fixe),.....</i>			
Matière verte	35 gr.	2 gr.	37 gr.
Acide sapindique coloré	3 gr.	0 gr.	3 gr.
Acide sapindétique coloré	0 gr.	86 gr.	86 gr.
Hydrate de carbone coloré	traces	23 gr.	23 gr.
Sucres réducteurs colorés	41 gr.	98 gr.	109 gr.
Cendres (Sels).....	3 gr.	44 gr.	47 gr.
Matière colorante des sels et pertes	4 gr.	22 gr.	26 gr.
Poids total	3 gr.	64 gr.	64 gr.
<i>Extrait aqueux sec</i> {	24 gr.	334 gr.	358 gr.
Matière gommeuse colorée.....	12 gr.	21 gr.	33 gr.
Cendres (Sels colorés et pertes)....	5 gr.	16 gr.	21 gr.
<i>Extrait par la soude.</i> — Albuminoïdes.....	13 gr.	9 gr.	22 gr.
	89 gr.	382 gr.	471 gr.

QUATRIÈME PARTIE.

RACINE DE SALSEPAREILLE.

1000 gr. de racine de Salsepareille donnent avec l'alcool à 60°, en moyenne, 135 gr. d'extrait sec.

Cet extrait repris par l'eau distillée froide donne une solution trouble qu'on traite par l'eau de baryte en excès tant qu'il se produit un précipité. . . *précipité barytique*.

Le liquide filtré et les eaux de lavage sont soumis à un courant prolongé, d'acide carbonique afin d'enlever l'excès de baryte non combinée dont une partie reste non précipitable par l'acide carbonique et à l'état de combinaison avec un corps resté en solution.

Le liquide filtré est précipité par l'acétate basique de plomb en évitant un excès qui redissoudrait une partie du précipité formé : *précipité plombique n° 1*.

On filtre à nouveau et l'on traite par l'ammoniaque : *précipité plombique n° 2*.

Le liquide résiduel de ces opérations est complètement décoloré et ne contient plus rien d'autre, comme on peut s'en assurer, que le plomb et la baryte introduits par les manipulations, ainsi que des sels solubles ; les principes immédiats de la racine de Salsepareille doivent donc se trouver dans les précipités obtenus.

Précipité barytique. — On le décompose par l'eau et l'acide sulfurique, on obtient un liquide et une partie solide qui reste sur le filtre.

Liquide. — On y ajoute les eaux de lavage obtenues, en traitant la partie solide pour lui enlever l'acide sulfurique qu'elle retient. On sature ce dernier par le carbonate de baryte, on

filtre, on concentre en extrait mou, ce qui donne une masse extrêmement colorée qui est surtout formée par un hydrate de carbone.

Partie restée sur le filtre. — Après un lavage suffisant on sèche et l'on épuise par l'alcool absolu à 95° bouillant, qui laisse du sulfate de baryte encore coloré, par la matière colorante fixée sur lui et que l'alcool n'enlève pas. Le liquide alcoolique distillé donne comme résidu un corps coloré acide : c'est l'acide parillique.

Précipité plombique n° 1. — Décomposé par l'acide sulfurique étendu d'eau, il donne un liquide coloré et il ne reste sur le filtre que du sulfate de plomb.

On ne peut pas se débarrasser de l'acide sulfurique, en excès, par le carbonate de baryte, parceque le corps qui a pris naissance décompose le carbonate de baryte en formant un sel de baryte très soluble dans l'eau.

On ne peut pas, non plus, décomposer ce précipité n° 1 par l'hydrogène sulfuré, parceque, malgré les précautions prises (traitement préalable par l'acétate neutre), il contient du chlorure de plomb, provenant des chlorures existant dans la plante; l'acide chlorhydrique résultant de l'action de l'hydrogène sulfuré, serait suffisant pour hydrolyser le corps obtenu pendant la concentration et par suite le détruire.

On ne peut enlever l'acide sulfurique que par la dialyse, Lorsque cette dernière a été suffisante, on concentre en extrait ; on obtient ainsi un second corps jouissant de propriétés acides très nettes : c'est l'acide smilacique.

Précipité plombique n° 2. — On le décompose par l'acide sulfurique étendu, on sature le liquide filtré par du carbonate de soude jusqu'à réaction légèrement alcaline et l'on dose les sucres réducteurs avec la liqueur cupro-potassique.

Ces différentes opérations, faites en partant de la racine de Salsepareille, ont été répétées avec l'extrait hydro-alcoolique par l'alcool à 60° de la Maison BOULANGER-DAUSSE et les résultats obtenus ont été identiques.

Le tableau qui suit donnera un résumé de l'analyse que je viens de décrire.

Il se fait un précipité qu'on décompose par l'acide sulfurique étendu.	Produit soluble dans l'eau — insoluble dans l'alcool à 95°.	<i>Hydrate de Carbone.</i>
Extrait hydro-alcoolique de Salsepareille traité par un grand excès d'eau de baryte.	Produit insoluble dans l'eau — soluble dans l'alcool à 95°.	<i>Acide Parillique.</i>
Pas de précipité — on enlève l'excès de baryte et l'on traite par l'acétate basique de plomb, sans excès.	Il se produit un précipité qu'on décompose par l'acide sulfurique étendu.	<i>Acide Smilacique.</i>
Pas de précipité — on ajoute de l'ammoniaque, il se fait un précipité qu'on décompose par l'acide sulfurique étendu.	Pas de précipité — on ajoute de l'ammoniaque, il se fait un précipité qu'on décompose par l'acide sulfurique étendu.	<i>Sucres réducteurs.</i>

*Etude des principes immédiats extraits de la racine
de Salsepareille.*

A. — Acide Parillique.

Appelé **Parigline** par PALLOTA, **Smilacine** par FOLCHI, **Acide Parillique** par BATKA ; obtenu par THUBEUF en distillant, pour la concentrer, la teinture alcoolique de Salsepareille, décolorant avec du charbon et faisant cristalliser dans l'alcool ; obtenu également par SOUBEIRAN en précipitant la teinture alcoolique de Salsepareille par l'acétate de plomb, enlevant l'excès de plomb par l'acide sulfurique et concentrant comme l'avait fait THUBEUF (1). Ce corps, ou plutôt une combinaison alcaline de ce corps, plus ou moins dissociée, a été plus complètement étudiée par FLUCKIGER et HANBURY : « La parilline forme des cristaux aciculaires incolores, solubles dans 1.200 parties d'eau à $+ 20^{\circ}$, beaucoup plus solubles dans l'eau chaude, solubles dans 25 parties d'alcool à 0,814 de densité et à $+ 25^{\circ}$... Nous en avons retiré 0 gr. 19 $\cdot$ 0/0, parfaitement blanche et cristallisée (2). »

Cette *paralline* n'est autre qu'un sel de l'acide parillique, comme la ségénine du Polygala en est un de l'acide sénégique. On peut en obtenir une notable quantité d'une façon très simple : on délaie l'extrait hydro-alcoolique de Salsepareille dans l'eau distillée froide et on laisse déposer quelques jours ; il se fait un précipité de parilline impure, séparée en partie par la dissociation de sa combinaison alcaline naturelle.

L'acide parillique, tel qu'il a été retiré de sa combinaison barytique, est coloré et impur ; pour le purifier, on le reprend par l'alcool à 95° et le noir, on abandonne à l'évaporation spontanée, on obtient des cristaux encore légèrement colorés, baignant dans une eau-mère jaune et sirupeuse, on filtre, on

(1) SOUBEIRAN. — Traité de Pharmacie, t. I, pp. 704-705.

(2) FLUCKIGER et HANBURY. — Histoires des drogues d'origine végétale, 1878 (traduction de DE LANESSAN), t. II, pp. 551-552:

laisse digérer quelque temps les cristaux dans l'éther acétique, ils deviennent blancs, la petite quantité de matière colorante qu'ils contenaient s'étant dissoute dans l'éther acétique ; on filtre à nouveau, on sèche et l'on fait cristalliser dans l'alcool anhydre.

L'acide parillique est blanc, insoluble dans l'eau, l'éther éthylique et l'éther acétique, soluble dans l'alcool absolu ; il cristallise. Ses cristaux sont formés d'aiguilles terminées en pointes, parfois groupées en étoile.

Ses sels cristallisent également.

Les parillates alcalins sont presque insolubles dans l'eau froide, un peu plus, mais cependant très peu, dans l'eau bouillante ; ils sont également insolubles dans l'alcool anhydre et l'éther éthylique, mais se dissolvent très bien dans l'alcool aqueux à 80°, 85°, surtout à chaud et cristallisent par refroidissement et évaporation spontanée de la solution.

Le parillate d'ammoniaque donne de belles aiguilles, groupées en étoile, en bouquet, apposées deux à deux par la base et terminées par une double troncature à angle de 45°.

Le parillate de potasse forme le plus souvent des cristaux isolés, rectangulaires, terminés des deux côtés également par une double troncature à angle de 45°.

Les parillates de plomb et de baryte sont insolubles.

Le parillate de soude cristallise comme celui d'ammoniaque.

Le pouvoir rotatoire de l'acide parillique a été trouvé :

$$[\alpha]_D = -64^{\circ}50$$

à + 15°, solution alcoolique à 2/100.

Hydrolyse :

Acide parillique cristallisé.....	2 gr.
Acide sulfurique.....	2 gr.
Alcool à 95°.....	(Q. S. pour 200 cc.

Après deux heures d'ébullition dans un appareil à reflux, l'alcool a été évaporé à la trompe et le résidu repris par l'eau distillée ; on a filtré pour séparer la partie insoluble dans l'eau. Le liquide traité à l'ébullition par la liqueur cupro-potassique n'a donné aucune réduction.

D'autre part, la partie insoluble présentait toutes les propriétés physiques de l'acide parillique primitif (solubilité, forme cristalline, etc., etc.) ; il ne paraissait donc pas qu'il y ait eu hydrolyse. Pour m'en assurer d'avantage, j'ai pris le pouvoir rotatoire de la partie solide, j'ai obtenu : — 65°89, un peu plus élevé que le chiffre primitif. Cette différence s'explique probablement par ce fait que l'ébullition avec l'acide sulfurique alcoolisé avait purifié l'acide parillique, en détruisant les traces infimes de matière colorante qu'il renfermait encore ; en effet, les cristaux primitifs, quoique blancs, l'étaient moins que ceux obtenus après la tentative d'hydrolyse ; ceux-là, en solution alcoolique et vus dans le tube polarimétrique à travers une épaisseur de 0 m. 50, présentaient une très légère teinte jaune très pâle, tandis que, dans les mêmes circonstances, les cristaux ayant subi l'ébullition donnaient une solution parfaitement incolore.

L'acide parillique n'est donc pas décomposé par l'acide sulfurique à $\frac{1}{100}$.

L'opération a été répétée avec de l'alcool renfermant $\frac{1}{10}$ d'acide sulfurique et l'ébullition continuée six heures.

Cette fois l'hydrolyse a été complète. J'ai obtenu pour les 2 gr. d'acide parillique 0 gr. 66 de sucre réducteur calculé en glucose, soit :

$$33 \text{ } \frac{\circ}{\circ}$$

L'autre produit de dédoublement, l'acide parilligénique est un corps blanc, soluble dans l'alcool absolu, cristallisant en fines aiguilles, formant avec les alcalis des sels insolubles dans l'alcool anhydre et dans l'eau, solubles dans l'alcool aqueux, bien plus à chaud qu'à froid et cristallisant également.

Pendant l'hydrolyse, ne s'est pas manifestée la fluorescence verte dont parlent quelques auteurs (1), ce qui pourrait laisser à penser qu'elle était due à une impureté, matière colorante ou autre.

(1) FLUCKIGER et HANBURY. — *Loc. cit.*, t. II, p. 552.

FRÉMY. — Encyclopédie chimique, t. X, p. 160.

B. — Acide smilacique.

Ce corps, de beaucoup le plus important, comme poids, des principes contenus dans la salsepareille, renferme beaucoup de matière colorante fixée.

On le reprend par l'alcool à 95° et le noir jusqu'à ce qu'il soit devenu jaune, on distille l'alcool, on évapore à siccité, on dissout dans l'alcool anhydre, on évapore de nouveau. On met digérer le résidu obtenu dans l'éther acétique, lequel, comme dans le cas de l'acide parillique, enlève une matière colorante jaune vert ayant pour support un corps gras, soluble en partie dans l'éther éthylique ; enfin on précipite la solution concentrée dans l'alcool anhydre par un excès d'éther éthylique.

Séché, il offre l'aspect d'un corps amorphe, jaune pâle, insoluble dans les éthers acétique et éthylique, soluble dans l'alcool, l'eau, les solutions alcalines et l'eau de baryte ; non seulement le smilacate de baryte est soluble dans l'eau, *mais l'acide smilacique décompose le carbonate de baryte.*

Les smilacates alcalins et celui de baryte sont amorphes, colorés, solubles dans l'eau et l'alcool aqueux, insolubles dans l'alcool anhydre et dans l'éther éthylique.

Les smilacates de plomb et de cuivre sont insolubles ; on obtient ce dernier en ajoutant à une solution aqueuse d'acide smilacique un excès de liqueur cupro-potassique, il se fait un précipité gélatineux, vert, très dissociable par l'eau ; l'ébullition au sein du liquide, dans lequel il a pris naissance, le rassemble, mais ne paraît pas le modifier.

L'acide smilacique [en solution aqueuse est précipité par le tanin.

Hydrolyse. — En employant de l'eau contenant $\frac{1}{100}$ d'acide sulfurique et en continuant l'ébullition six heures, le dédoublement a été complet et l'on a obtenu :

38 %

de sucre réducteur calculé en glucose.

Le second produit, **acide smilacigénique**, est rouge brique amorphe, insoluble dans l'eau et dans l'éther éthylique, soluble

dans l'alcool anhydre. Cette solution est précipitée par l'eau. Ses combinaisons alcalines sont très colorées, insolubles dans l'alcool anhydre et dans l'eau, solubles dans l'alcool aqueux.

C. — Hydrate de carbone.

Ce corps, obtenu par la décomposition de sa combinaison barytique avec l'acide sulfurique étendu, se présente — après qu'on a enlevé l'excès d'acide sulfurique, par le carbonate de baryte et évaporé le liquide — sous la forme d'une masse extrêmement colorée. C'est en grande partie d'elle qu'il a été dit : « La nature de la matière extractive noir, que l'eau enlève en abondance à la drogue et dont la quantité est considérée par les droguistes comme un critérium de bonne qualité, n'a pas encore été étudiée (1) ».

On commence par la reprendre par la plus petite quantité possible. d'alcool à 65°, qui laisse indissoute une partie inanalysable composée de sels fortement colorés ; on filtre et l'on décolore en partie au noir ; la quantité de matière colorante fixée est tellement grande, qu'il faut employer des doses massives de noir et s'y prendre à diverses reprises, ce qui amène nécessairement de très grandes pertes de substances. La couleur, primitivement rouge noir, passe au rouge, au jaune, puis enfin au vert ; cette dernière teinte persiste, quelles que soient les décolorations essayées, et on ne peut pas obtenir un liquide incolore.

On précipite par un excès d'alcool anhydre et l'on sèche.

Le corps obtenu est amorphe, verdâtre, hygrométrique, insoluble dans l'alcool fort, dans l'éther éthylique. L'acétate basique de plomb le précipite et le précipité est soluble dans un excès de réactif ; le tanin ne le précipite pas ; son mélange avec la liqueur cupro-potassique reste limpide à froid, mais est réduit à l'ébullition ; il est optiquement inactif.

D. — Sucres réducteurs.

Le dosage des sucres réducteurs a été fait au moyen de la liqueur cupro-potassique sur une portion aliquote du liquide résultant de la décomposition du précipité plombique n° 2. On a ainsi trouvé que 1 kg. de racine de salsepareille renfermait 4 gr. à 4 gr. 50 de sucres réducteurs calculés en glucose.

Je n'ai pu ranger la salsepareille ni dans l'un, ni dans l'autre des deux groupes végétaux précédents ; en effet les principes immédiats qui en ont été retirés tiennent à la fois des

[1] FLUCKIGER et HANBURY. — *Loc. cit.*, t. II, p. 551, 552.

Saponines et des saponoides, ou en diffèrent en quelques points de détail.

L'acide parillique possède, il est vrai, les propriétés générales que j'ai trouvées chez les différents saponoides étudiés (solubilité dans l'alcool absolu, insolubilité dans l'eau...), mais ses sels alcalins sont insolubles dans l'eau, ce qui constitue une exception, et il est insoluble dans l'Ether acétique.

Le fait d'avoir pu l'obtenir cristallisé nous permet d'espérer qu'un jour on pourra également obtenir d'autres saponoides cristallisés (1); en tout cas, ce fait vient donner un appui à notre hypothèse de considérer les saponoides comme une classe spéciale de corps.

L'acide smilacique émulsif, aphrogène, sternutatoire assez violent, est soluble dans l'eau, comme les saponines vraies; mais, comme les saponoides, il est également soluble dans l'alcool anhydre, forme comme eux des sels alcalins solubles dans l'eau. insolubles dans l'alcool anhydre, est précipité par le tanin et d'autre part n'est pas précipité par la baryte, caractère commun. en général, à la fois aux saponines et aux saponoides.

Dans le tableau qui suit, on verra dans quelles proportions les principes immédiats dont je viens de parler sont contenus dans l'extrait hydro-alcoolique de racine de Salsepareille.

J'indiquerai ces quantités en principes *extractifs*, c'est-à-dire colorés et non purifiés, la quantité de matière colorante fixée sur eux nécessitant pour certains, comme, par exemple, l'hydrate de carbone, une trop grande perte de substance pour qu'elle puisse être estimée, même approximativement; mais il reste bien entendu que les propriétés, que j'ai indiquées pour chacun des corps, ont été étudiées sur ces corps décolorés ou purifiés autant qu'il m'a été possible de le faire.

(1) Depuis la rédaction de ce manuscrit, nous avons pu également obtenir le *primulate de soude* à l'état cristallisé; ce corps semble être ce que l'on désigne généralement sous le nom de **Primuline**. C'est donc encore une combinaison alcaline d'un saponide obtenue cristallisée. La primuline brute m'avait été remise par M. GORIS à qui je suis heureux d'adresser mes remerciements.

PRINCIPES EXTRACTIFS NON PURIFIÉS.

Pour 1.000 gr. de racine de salsepareille.

135 gr. extrait hydro-alcoolique sec,

<i>Acide parillique.....</i>	<i>4 gr.</i>
<i>Acide smilacique</i>	<i>48</i>
<i>Hydrate de carbone.....</i>	<i>37</i>
<i>Sucre réducteur (calculé en glucose).....</i>	<i>4</i>
<i>Cendres (Sels solubles dans l'alcool à 65°)..</i>	<i>8</i>
<i>Partie insoluble dans l'alcool à 65°.....</i>	<i>17</i>
<i>Par différence : Matière colorante fixée sur les sels solubles, sur les sucres et pertes.</i>	<i>17</i>
	<i>135 gr.</i>

CINQUIÈME PARTIE.

Conclusions.

Si l'on cherche à concilier les faits relatés dans l'historique, faits qui sont souvent contradictoires avec ceux exposés dans les travaux originaux que je présente, on voit que les divergences qui les séparent tiennent surtout aux modes de préparation des différents principes étudiés ; les méthodes antérieurement employées ne permettaient pas de les obtenir purs.

En effet, dans ces procédés d'extraction, les Saponines et les Saponoides — lorsque les plantes contiennent ces deux groupes de substances — ne sont pas complètement séparés les uns des autres, pas plus que les Saponines ne sont elles-mêmes débarrassées des hydrates de carbone, qui les accompagnent presque toujours. D'autre part, le mode d'obtention des Saponoides ne les donne pas purs ; ils sont bien *insolubles dans l'eau* et surtout — ce qui constitue l'un de leurs caractères essentiels — *solubles dans l'alcool anhydre* ; mais au cours de leur extraction, ils entraînent toujours une certaine quantité d'alcali qui, les solubilisant dans l'eau et les insolubilisant dans l'alcool anhydre, en rend la séparation incomplète. Cette sorte de dissociation, due à la présence d'un alcali, peut amener à considérer un principe unique comme constitué par deux corps distincts : l'un soluble, l'autre insoluble dans l'un ou l'autre de ces véhicules et alors la partie soluble dans l'eau peut être prise pour une Saponine, tandis qu'elle n'est en réalité qu'une *solution alcaline du Saponuide*.

C'est ainsi, pour ne citer qu'un exemple pris parmi beaucoup d'autres, que la Saponine de la Saponaire officinale est donnée comme lévogyre et réduisant la liqueur cupro-potassique, *tandis qu'elle est en réalité dextrogyre et non réductrice*. Elle est en outre indiquée comme soluble dans l'alcool absolu et analogue au principe actif extrait des Marrons d'Inde, ce qui est une erreur. Il est probable qu'au lieu d'opérer sur la Saponine on l'a fait sur un mélange des saponoides de la Saponaire avec des sucres réducteurs.

*
* *

Passons en revue les différents procédés employés jusqu'à présent pour obtenir et séparer les deux variétés de Saponines, dites « neutres ou acides ».

En épuisant par l'alcool bouillant (à 85° en moyenne) une plante ou son extrait aqueux, on obtient assez facilement, par refroidissement, la Saponine vraie, quand elle existe ; mais elle est très impure ; en revanche, la plus grande partie des Saponoides reste en solution et ceux-ci passent la plupart du temps inaperçus

Si l'on emploie la baryte et que celle-ci forme avec les corps recherchés — ce qui n'est pas toujours vrai — un composé insoluble, qu'on décomposera ensuite par un courant d'acide carbonique, l'expérience fera voir que la décomposition de ce précipité barytique, laquelle se fait complètement lorsqu'on a affaire à une Saponine vraie, *corps neutre*, ne se fera que très imparfaitement, si le corps combiné à la baryte est un Saponotide, *corps acide*. Dans ce dernier cas, il arrive un moment où il y a antagonisme entre l'action décomposante de l'acide carbonique et l'action inverse du corps acide qui a pris naissance, d'où résulte une décomposition incomplète. Mais il y a plus : il peut exister des saponoides à pouvoir acide assez énergique, non seulement pour ne pas être déplacé par l'acide carbonique, mais pour le déplacer lui même de sa combinaison avec la baryte ; l'exemple en est fourni par l'acide smilacique de la Salsepareille. Ce procédé ne peut donc pas être généralisé.

Quant à la précipitation par les acétates neutre et basique de plomb — ce qui revient à constituer, pour les combinaisons

plombiques formées, une solubilité plus ou moins facile dans l'acide acétique — le procédé n'est ni net, ni définitif. Si, en effet, la combinaison plombique d'une Saponine vraie est extrêmement soluble dans l'acide acétique (ce qui fait qu'elle ne prend pas naissance avec l'acétate neutre), d'un autre côté, la combinaison analogue d'un saponuide n'est pas complètement insoluble dans le même acide, *elle est seulement moins soluble*. Il est facile, en effet, de s'assurer que, lorsque l'acétate neutre ne donne plus de précipité dans la solution d'un saponuide, l'addition d'acétate basique produit de nouveau un abondant précipité qui est identique au premier.

L'épuisement de la plante par l'éther acétique ne donne pas de meilleurs résultats : d'abord les Saponines vraies sont insolubles dans ce véhicule, ensuite ce dernier ne dissout les saponuides que lorsqu'ils ne contiennent pas d'alcalis combinés ; en effet, si à une solution d'un saponuide pur dans l'éther acétique, on ajoute une trace de potasse caustique, en solution dans l'alcool anhydre, on voit immédiatement se faire un précipité d'une combinaison potassique de ce saponuide. L'éther acétique ne dissoudra donc, si on l'emploie pour épuiser une plante renfermant des saponuides, que la petite portion de ceux-ci déjà rendus libres.

L'éther acétique se comporte, à l'égard des saponuides, à la façon de l'alcool absolu, avec cette différence qu'il les purifie mieux que ce dernier des traces d'alcali et de matière colorante fixée qu'ils peuvent entraîner, ce qui tient probablement à la difficulté qu'on éprouve à se procurer et surtout à conserver de l'alcool bien anhydre, inconvénient qu'on n'a pas avec l'éther acétique. *Donc, pas un de ces procédés, recommandables cependant dans certains cas particuliers, ne pouvait être généralisé.*

Au lieu que les Saponines soient, comme l'indiquent les travaux antérieurs, très répandues dans le règne végétal, il semble au contraire que le nombre en paraît plutôt restreint, tandis que les saponuides se rencontreraient bien plus souvent.

Mais il résulte de ce qui vient d'être dit, que ces deux groupes de corps, Saponines et Saponuides, doivent être nettement séparés et former deux séries distinctes.

Rappelons leurs principaux caractères.

Les Saponines sont blanches, les Saponoides sont colorés.

Les Saponines sont *très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu, l'éther éthylique, l'acide acétique*. Les saponoides non combinés avec un alcali sont *insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool absolu, l'éther acétique, quelques-uns dans l'éther éthylique*. Ils sont également solubles dans les solutions aqueuses alcalines, d'où l'addition d'un acide minéral étendu les sépare inaltérés.

Les Saponines et les Saponoides ne dialysent pas ; mais les premières, après qu'on a acidifié leur solution, ne sont pas *modifiées par une dialyse aussi prolongée qu'elle soit*, tandis que, dans les mêmes circonstances, les saponoides en solution *perdent l'alcali qui les solubilisait dans l'eau et deviennent insolubles*.

Les Saponines, du moins les quatre produits bien caractérisés que j'ai pu jusqu'à présent isoler de ces végétaux différents *semblent avoir pour générateur un même acide et le régénérer par l'hydrolyse dans la même proportion*, tandis que les saponoides donnent un acide paraissant variable avec chacun d'eux ; mais toutefois cette question n'est nullement élucidée d'une façon définitive.

Le tanin paraît *sans action sur les Saponines et forme au contraire avec les Saponoides des combinaisons insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool*.

Il est à remarquer le fait suivant : beaucoup de plantes dont les extraits sont émulsifs et aphrogènes contiennent des Saponoides, sans traces de Saponines, mais je n'ai pas encore trouvé de plantes renfermant des Saponines sans que celles-ci ne soient accompagnées par des saponoides.

Puisque, de l'aveu des deux auteurs des manuscrits analysés dans le chapitre de l'histoire et qui paraissent résumer l'opinion générale, les essais pour rechercher les Saponines dans les plantes par les méthodes microchimiques donnent des résultats incertains, on pourrait peut-être essayer de combler cette lacune en employant les méthodes chimiques. Voici la technique que nous proposons.

Caractérisation des Saponines et Saponoides dans les végétaux.— On épuise par l'alcool à 85° bouillant une plante, dont les extraits aqueux ou hydro-alcoolique jouissent de propriétés émulsive ou aphrogène et qu'on suppose renfermer des Saponines ; on filtre bouillant et si on obtient par refroidissement un précipité entièrement soluble dans l'eau acidulée, insoluble dans l'alcool absolu, précipitable par l'acétate basique de plomb et non par l'acétate neutre. Si ce précipité plombique décomposé par un excès d'acide sulfurique étendu donne un liquide qui se trouble après un certain temps d'ébullition, on peut être à peu près certain d'avoir affaire à une plante renfermant une Saponine vraie, sans préjudice des Saponoides pouvant y exister simultanément.

Dans le cas contraire, il faut y rechercher les Saponoides, ce qui est moins rapide.

Je n'ai pas la prétention d'offrir une méthode générale, mais bien celle qui m'a réussi jusqu'alors inévitablement. Des découvertes nouvelles auront peut-être pour résultat, dans un délai plus ou moins long, de la transformer, comme j'ai tenté de le faire pour les méthodes antérieures ; mais elle pourra toutefois marquer un stade, et faciliter les recherches.

Voici donc ce que je propose :

1° Enlever les corps gras par l'éther de pétrole ;

2° Faire un extrait hydro-alcoolique avec l'alcool à 60° bouillant ;

2° Délayer cet extrait dans l'eau distillée froide et attendre quelques jours afin de voir s'il se fait un dépôt ; dans ce cas, mettre ce sédiment de côté pour l'étudier ultérieurement ;

4° Dans le liquide, ajouter de l'hydrate de baryte, jusqu'à réaction franchement alcaline et recueillir le précipité, s'il s'en produit ;

5° Enlever l'excès de baryte par un courant prolongé d'acide carbonique, décomposer le bicarbonate de baryte par l'ébullition, filtrer, laisser refroidir et précipiter par l'acétate basique de plomb, en ayant bien soin d'éviter un excès de ce réactif ;

6° Recueillir ce précipité, filtrer et obtenir un nouveau précipité en ajoutant de l'ammoniaque au liquide filtré.

Le liquide résiduel de ces opérations devra être incolore, preuve que tous les principes immédiats cherchés ont été enlevés.

En décomposant les précipités barytique et plombique obtenus, on obtiendra les corps cherchés.

Au sujet de la décomposition de ces précipités, je ferai les remarques suivantes :

Les précipités barytiques ne doivent pas être décomposés par l'acide carbonique, mais par l'acide sulfurique ; ils peuvent donner soit des corps solubles ou insolubles dans l'eau, solubles ou insolubles dans l'alcool fort. soit les deux à la fois, de sorte qu'il ne faut pas enlever l'excès d'acide sulfurique par le carbonate de baryte avant de s'être assuré que les corps qui ont pris naissance ne sont pas susceptibles de décomposer ce sel ; dans ce cas, il faut alors enlever l'excès d'acide par la dialyse.

Les précipités plombiques ne doivent pas être décomposés par l'hydrogène sulfuré sans qu'on se soit assuré que le produit ne contient pas d'acide chlorhydrique libre, provenant de la décomposition du chlorure de plomb formé par les chlorures préexistant dans les végétaux. Dans ce cas, il est préférable de traiter par l'acide sulfurique et de dialyser, afin d'enlever l'acide chlorhydrique en même temps que l'excès d'acide sulfurique.

* *

Si nous nous sommes longuement étendu sur l'extraction des Saponines et des Saponoides et sur la différence qui existe entre ces deux groupes de composés chimiques, c'est que la méthode de préparation de ces substances, nous a conduit à des résultats très différents de nos devanciers.

Cette classification des Saponines en *Saponines vraies* et *Saponoides* est-elle justifiée ? Nous le croyons très sincèrement après nos essais répétés depuis très longtemps et un examen attentif des propriétés de ces deux séries de corps. Il est bien évident qu'aucun d'eux n'a pu être obtenu à l'état cristallisé, sauf cependant un Saponuide, l'*acide parillique*. Ce fait doit nous encourager à continuer nos recherches et vient donner un sérieux appui à notre manière de voir. Il en est de même de la

propriété de l'*acide smilacique*, qui décompose le carbonate de baryte. En considérant les saponoides comme de véritables acides, nous n'avons donc pas émis une hypothèse, mais simplement tiré la conclusion qui s'impose des faits chimiques patents.

Nous ne rappellerons pas les différences sur lesquelles fut établie la distinction de ces deux séries de corps (*solubilité distincte dans les solvants neutre, manière très différente de se comporter à la dialyse, à l'hydrolyse ou par le tanin*), ces faits viennent d'être exposés assez longuement pour qu'il ne soit plus nécessaire d'y revenir.

En ce qui concerne les *Saponines vraies*, nous avons montré que leur nombre était plus restreint qu'on ne le croyait et qu'on peut les considérer comme les éthers d'un acide commun, l'*acide sapogénique*, et d'hydrate de carbone de nature probablement différente.

Notre méthode d'extraction appliquée à l'étude des Saponines commerciales nous permet de conclure qu'aucun de ces produits ne saurait être considéré comme pur.

Un fait est également à relever : c'est que la Saponine de la Saponaire officinale, comme celle de la Saponaire d'Egypte, possède un pouvoir rotatoire dextrogyre :

$$\alpha_D = + 33^\circ$$

et non pas lévogyre.

La fixité de ce pouvoir rotatoire et aussi celle de son produit d'hydrolyse, permettent de penser que nous avons obtenu, de la sorte, sinon un produit rigoureusement pur, tout au moins très voisin de la pureté ; il est en tous cas très différent de ce que l'on désignait jusqu'alors sous le nom de Saponine.

La Saponine de l'écorce de Panama est lévogyre ($\alpha_D = - 12^\circ 5$), celle de la Nielle des Blés, inactive ; mais toutes deux donnent encore par hydrolyse l'acide sapogénique, corps si facile à caractériser, et l'on pourrait se demander si l'on n'est pas ici en présence d'un de ces cas d'isomérisie si souvent constatés dans d'autres groupes chimiques.

Ces recherches sur l'extraction des Saponines et des Saponoides, comme aussi l'étude de leurs propriétés chimiques,

nous ont permis de donner un procédé industriel de la préparation de la Saponine et une méthode d'essai des Saponines commerciales basée sur l'emploi du polarimètre.

Vu bon à imprimer :

Le Président de la Thèse,

PERROT.

Vu :

Le Directeur de l'Ecole,

GUIGNARD.

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

LIARD.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
Introduction.....	5

PREMIÈRE PARTIE.

Généralités.....	7
Historique.....	17

DEUXIÈME PARTIE.

Plantes renfermant des Saponines et des Saponoides. Saponines du commerce.

Racine de Saponaire officinale.....	27
Racine de Saponaire d'Egypte.....	43
Semence de Nielle des Blés.....	50
Ecorce de Bois de Panama....	54
Saponines du commerce.....	63

TROISIÈME PARTIE.

Plantes ne renfermant que des Saponoides.

Racine de Polygala de Virginie.....	67
Graines de Marrons d'Inde.....	81
Fruits de Sapindus.....	89

QUATRIÈME PARTIE.

Racine de Salsepareille.....	97
------------------------------	----

CINQUIÈME PARTIE.

Conclusions.....	107
------------------	-----

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE L. DECLUME, LONS-LE-SAUNIER.

